

28. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

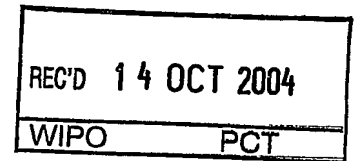
JP 04/14569

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 4 3 2 4 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 3 2 4 3]



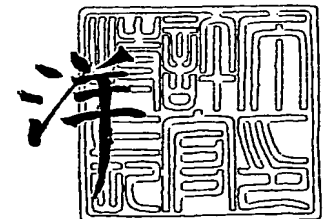
出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P156265
【提出日】 平成15年10月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/10
C09K 11/06
C08G 61/00

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 関根 千津

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 三上 智司

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 小林 諭

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

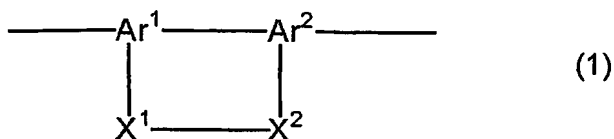
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲

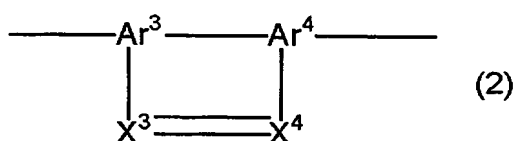
【請求項 1】

下記式 (1) または (2) で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物と、三重項励起状態からの発光を示す化合物とを含むことを特徴とする組成物。



〔式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、3 価の芳香族炭化水素基または 3 価の複素環基を表す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、O, S, C (=O), S (=O), S O_2 , C (R^1) (R^2), Si (R^3) (R^4), N (R^5), B (R^6), P (R^7) または P (=O) (R^8)

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、 R^1 と R^2 , R^3 と R^4 は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。) を表す。ただし、 X^1 と X^2 は、S または Si (R^3) (R^4) である場合を除いて同一ではない。また、 X^1 と Ar^2 は Ar^1 の芳香環中の隣接炭素に結合し、 X^2 と Ar^1 は Ar^2 の芳香環中の隣接炭素に結合している。



〔式中、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立に、3 価の芳香族炭化水素基または 3 価の複素環基を表す。 X^3 および X^4 は、それぞれ独立に、N, B, P, C (R^9) または Si (R^{10}) を表す。

(式中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。) を表す。ただし、 X^3 と X^4 が同一ではない。

また、 X^3 と Ar^4 は Ar^3 の芳香環上の互いに隣接する原子に結合し、 X^4 と Ar^3 は Ar^4 の芳香環上の互いに隣接する原子に結合している。〕

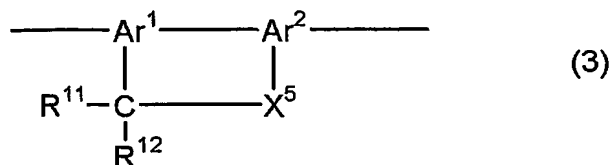
【請求項 2】

式 (1) の X^1 が、C (R^1) (R^2), Si (R^3) (R^4), N (R^5), B (R^6), P

(R^7) または $P(=O)(R^8)$
 であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。
 (式中、 $R^1 \sim R^8$ は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 3】

上記式 (1) で示される繰返し単位が下記式 (3) で示される繰返し単位であることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

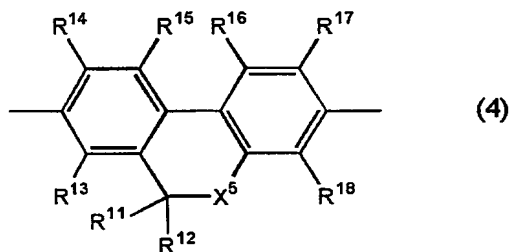


[式中、 Ar^1 および Ar^2 は上記と同じ意味を表す。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基を表し、 R^{11} と R^{12} が互いに結合して環を形成してもよい。 X^5 は O, S, C(=O), S(=O), SO₂, Si(R^3)(R^4), N(R^5), B(R^6), P(R^7) または $P(=O)(R^8)$ を表す。

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は上記と同じ意味を表す。)]

【請求項 4】

上記式 (3) で示される繰返し単位が下記式 (4) で示される繰返し単位であることを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。



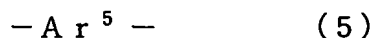
[式中、 X^5 、 R^{11} および R^{12} は前記と同じ意味を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 R^{14} と R^{15} および R^{16} と R^{17} は互いに結合して環を形成してもよい。]

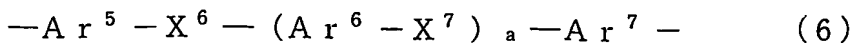
【請求項 5】

X^5 が酸素原子であることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

高分子化合物が、さらに下記式 (5)、式 (6)、式 (7) または式 (8) で示される繰返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

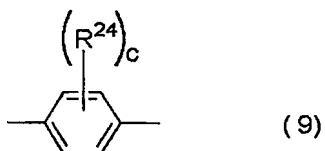




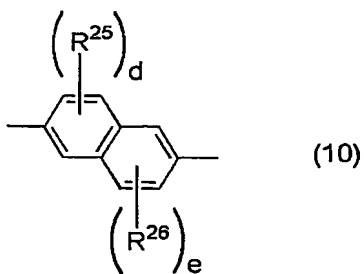
[式中、 Ar^5 、 Ar^6 、および Ar^7 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。 X^6 は、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R^{21})-$ 、または $-(SiR^{22}R^{23})_y-$ を示す。 X^7 は、 $-CR^{19}=CR^{20}-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R^{21})-$ 、または $-(SiR^{22}R^{23})_y-$ を表す。 R^{19} および R^{20} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を示す。 a は0~1の整数を表す。 b は1~12の整数を表す。]

【請求項7】

式(5)が、下記式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)または(14)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項6記載の高分子化合物。

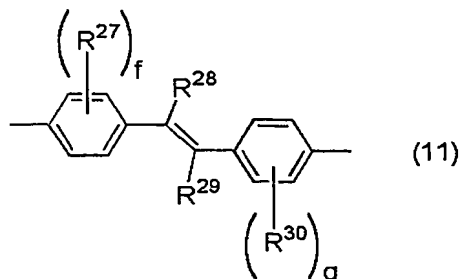


[式中、 R^{24} は、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 c は0~4の整数を表す。]

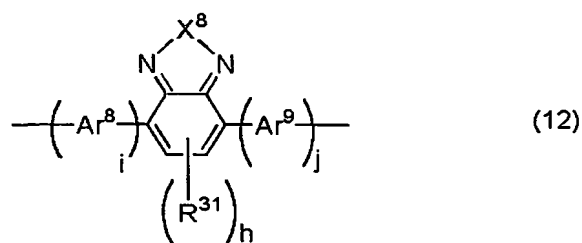


[式中、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置

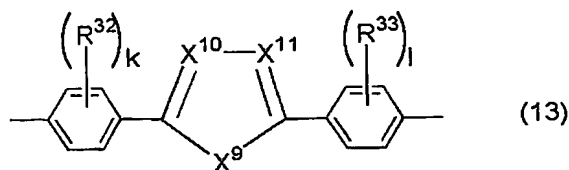
換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリアルールオキシ基、ヘテロアリアルールチオ基、アリアルールアルケニル基、アリアルールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルールオキシカルボニル基、アリアルールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリアルールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。d および e はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。]



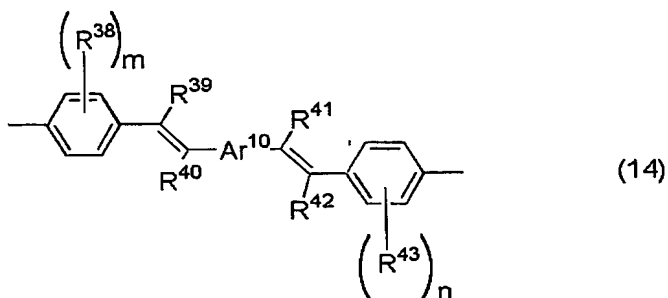
[式中、 R^{27} および R^{30} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリアルールオキシ基、ヘテロアリアルールチオ基、アリアルールアルケニル基、アリアルールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルールオキシカルボニル基、アリアルールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリアルールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 R^{28} および R^{29} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルールオキシカルボニル基、アリアルールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリアルールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。]



[式中、 R^{31} は、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリアルールオキシ基、ヘテロアリアルールチオ基、アリアルールアルケニル基、アリアルールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルールオキシカルボニル基、アリアルールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリアルールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。h は0～2の整数を示す。 Ar^8 および Ar^9 はそれぞれ独立にアリレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。i および j はそれぞれ独立に0または1を表す。 X^8 は、O、S、SO、SO₂、Se、またはTeを表す。]



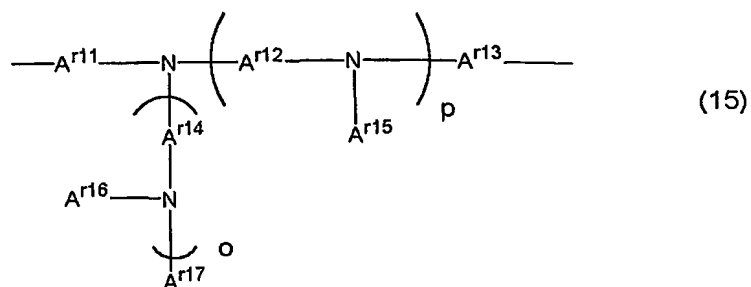
〔式中、 $R^{3,2}$ および $R^{3,3}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 k および l はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表す。 X^9 は、O、S、SO、SO₂、Se、Te、N- $R^{3,4}$ 、または Si- $R^{3,5}$ $R^{3,6}$ を表す。 X^{10} および X^{11} は、それぞれ独立に N または C- $R^{3,7}$ を表す。 $R^{3,4}$ 、 $R^{3,5}$ 、 $R^{3,6}$ および $R^{3,7}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基を表す。〕



〔式中、 $R^{3,8}$ および $R^{4,3}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 m および n はそれぞれ独立に 0～4 の整数を示す。 $R^{3,9}$ 、 $R^{4,0}$ 、 $R^{4,1}$ および $R^{4,2}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 $Ar^{1,0}$ はアリレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を表す。〕

【請求項 8】

上記式 (5) で示される繰返し単位が、下記式 (15) で示される繰返し単位であることを特徴とする請求項 6 記載の高分子化合物。



〔式中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} および Ar^{14} は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 Ar^{15} 、 Ar^{16} および Ar^{17} は、それぞれ独立にアリール基または1価の複素環基を表す。 o および p はそれぞれ独立に0または1を表し、 $0 \leq o + p \leq 1$ である。〕

【請求項9】

式(1)および(2)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の10モル%以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】

さらに正孔輸送材料、電子輸送材料および発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料を含む、請求項1～9記載の組成物。

【請求項11】

請求項1～9のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とするインク組成物。

【請求項12】

粘度が25℃において1～100 mPa・sであることを特徴とする請求項11記載のインク組成物。

【請求項13】

請求項1～9のいずれかに記載の組成物を含有する発光性薄膜。

【請求項14】

請求項1～9のいずれかに記載の組成物を含有する導電性薄膜。

【請求項15】

請求項1～9のいずれかに記載の組成物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項16】

陽極および陰極からなる電極間に、請求項1～9のいずれかに記載の発光材料を含む層を有することを特徴とする高分子発光素子。

【請求項17】

発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料または発光材料を含むことを特徴とする請求項16記載の高分子発光素子。

【請求項18】

請求項16～17のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項19】

請求項16～17のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項20】

請求項16～17のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項21】

請求項16～17のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項22】

請求項16～17のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする照明。

【書類名】明細書

【発明の名称】組成物および高分子発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子化合物と、三重項励起状態からの発光を示す化合物を含む組成物、及び高分子発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発光素子の発光層に用いる発光材料として、3重項励起状態からの発光を示す化合物（以下、3重項発光化合物ということがある）を発光層に用いた素子は発光効率が高いことが知られている。

【0003】

そして、3重項発光化合物を発光層に用いる場合、通常は、該化合物に加え、マトリックスを加えた組成物として用いる。

3重項発光化合物に加え、マトリックスとして高分子化合物を用いた組成物として、例えば、繰り返し単位として、フルオレンジイル基を繰り返し単位として有する高分子化合物に、3重項発光化合物である2, 8, 12, 17-テトラエチル-3, 7, 13, 18-テトラメチルポルフィリンを加えた組成物が開示されている。（非特許文献1）。

【0004】

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS、80, 13, 2308 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

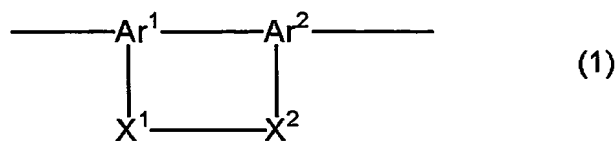
【0005】

本発明の目的は、三重項励起状態からの発光を示す化合物と高分子化合物とを含む組成物であってそれを発光素子の発光層に用いた素子が発光効率にすぐれる組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

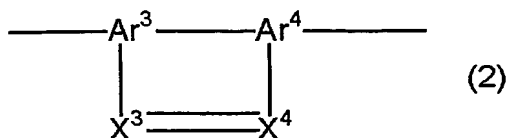
即ち本発明は、下記式（1）または（2）で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物と、三重項励起状態からの発光を示す化合物とを含むことを特徴とする組成物を提供するものである。



【式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、O, S, C(=O), S(=O), SO_2 , C(R^1)(R^2), Si(R^3)(R^4), N(R^5), B(R^6), P(R^7)またはP(=O)(R^8)

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカ

ルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。)を表す。ただし、 X^1 と X^2 は、SまたはSi(R^3)(R^4)である場合を除いて同一ではない。また、 X^1 と Ar^2 は Ar^1 の芳香環中の隣接炭素に結合し、 X^2 と Ar^1 は Ar^2 の芳香環中の隣接炭素に結合している。



[式中、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 X^3 および X^4 は、それぞれ独立に、N、B、P、C(R^9)またはSi(R^{10})を表す。

(式中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。)を表す。ただし、 X^3 と X^4 が同一ではない。

また、 X^3 と Ar^4 は Ar^3 の芳香環上の互いに隣接する原子に結合し、 X^4 と Ar^3 は Ar^4 の芳香環上の互いに隣接する原子に結合している。]

【発明の効果】

【0007】

発光層に本発明の組成物を用いた発光素子は発光効率に優れる。したがって、本発明の組成物は、高分子LEDの発光材料などに好適に用いることができ、高分子発光素子とそれを用いた有機ELデバイス等の材料として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明に用いる高分子化合物は、上記式(1)または(2)で示される繰り返し単位を含む。

【0009】

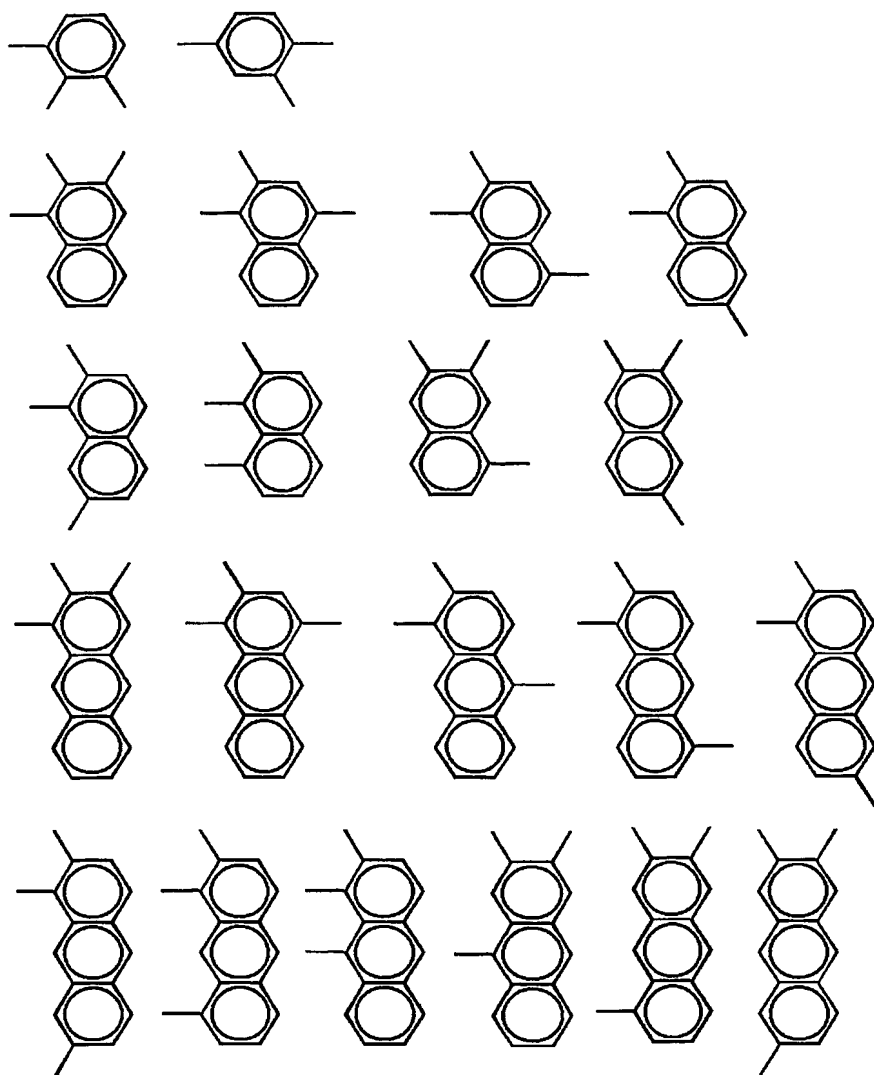
上記式(1)中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。

【0010】

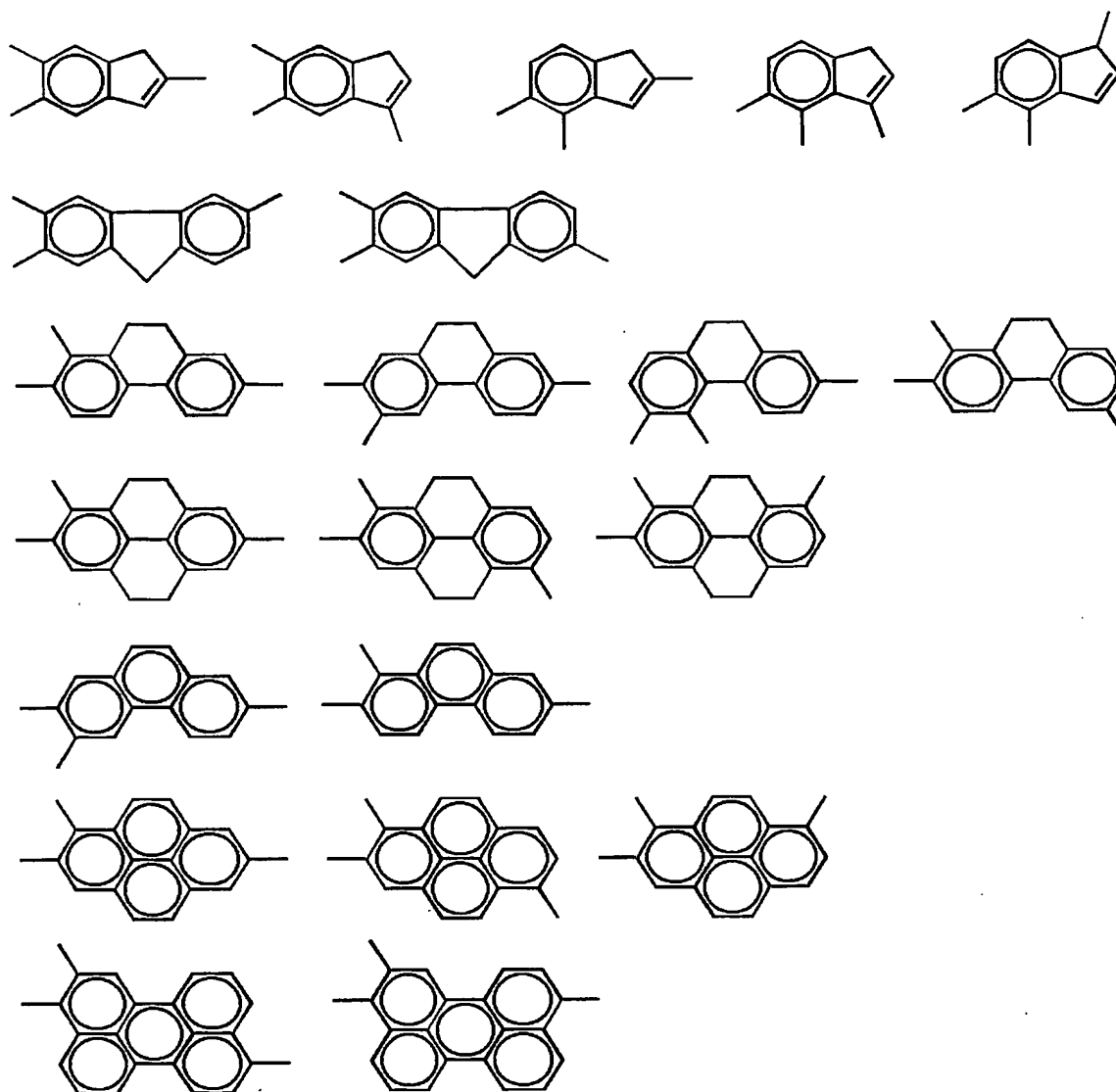
ここで3価の芳香族炭化水素基とは、芳香族炭化水素のベンゼン環または縮合環から水素原子3個を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数6~60、好ましくは6~20である。

3価の芳香族炭化水素基の中で、無置換のものとしては以下のものが例示される。

【0011】



【0012】



【0013】

なお、3価の芳香族炭化水素基は、芳香族炭化水素基上に置換基を有していてもよい。3価の芳香族炭化水素基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

3価の芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、シアノ基等があげられる。

【0014】

また、3価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子3個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。

【0015】

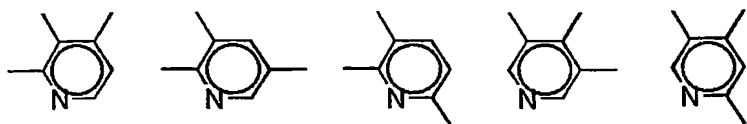
ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをい

う。

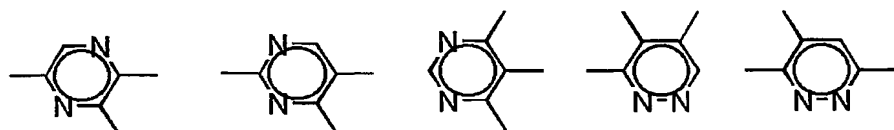
【0016】

3価の複素環基の中で、無置換のものとしては、例えば以下のものが挙げられる。

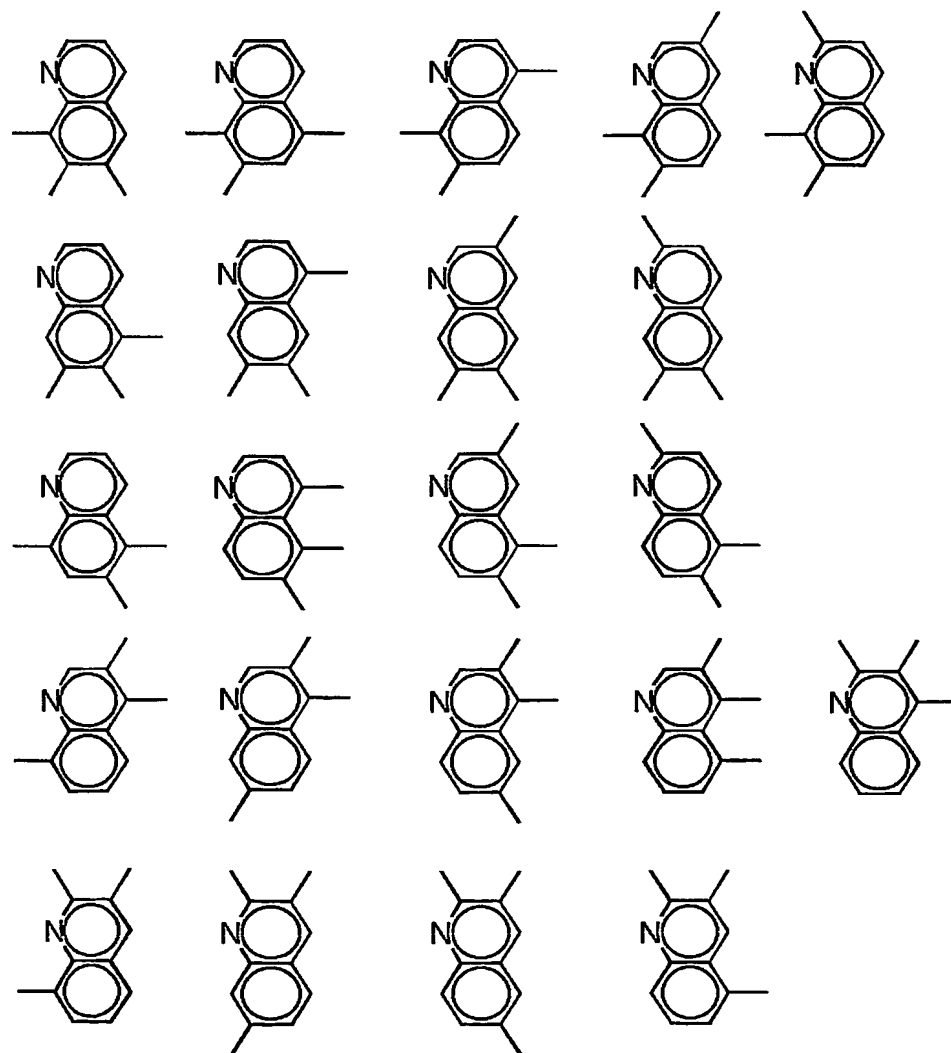
【0017】



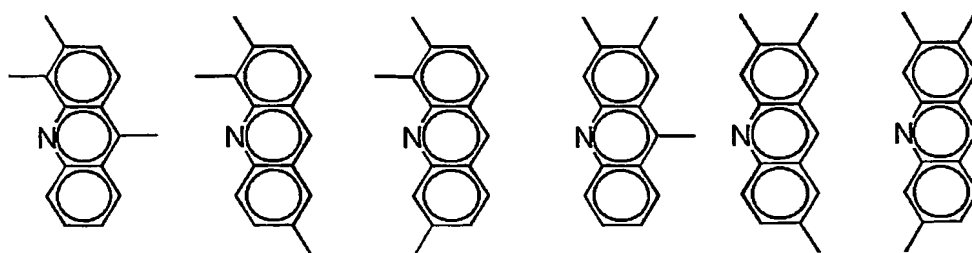
【0018】



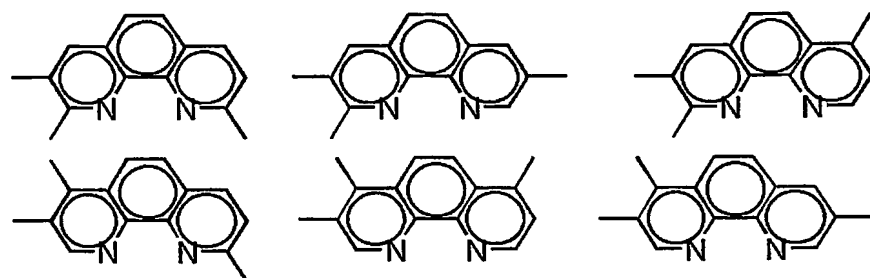
【0019】



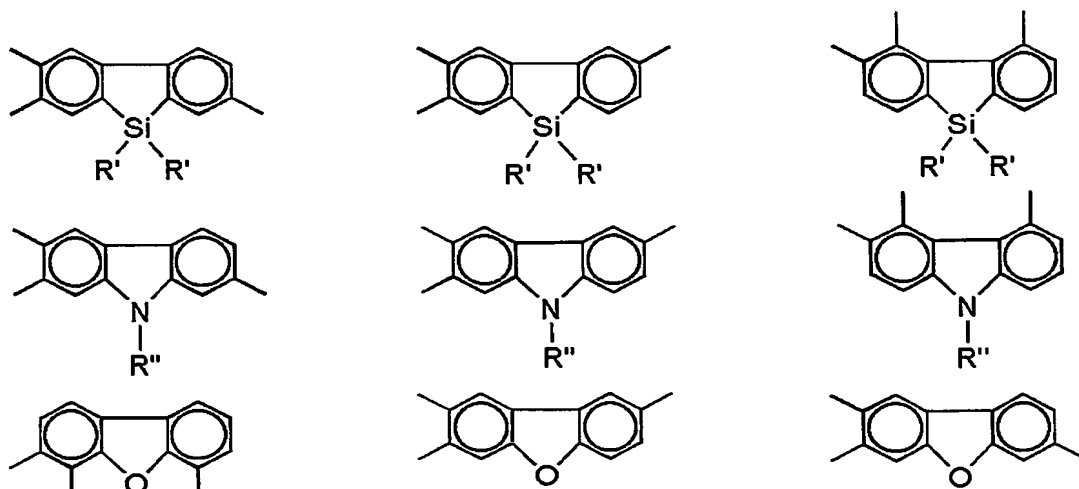
【0020】



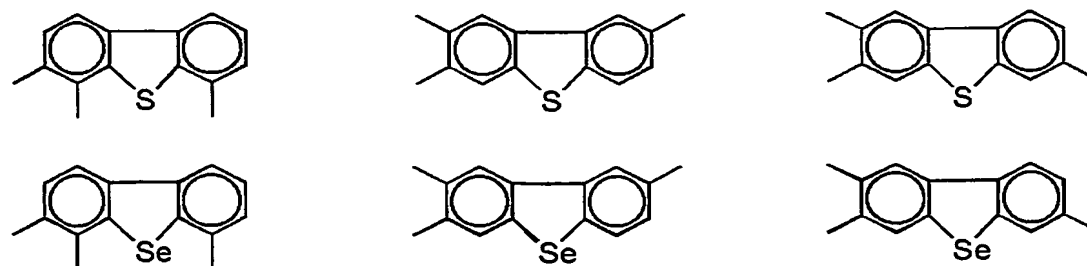
【0021】



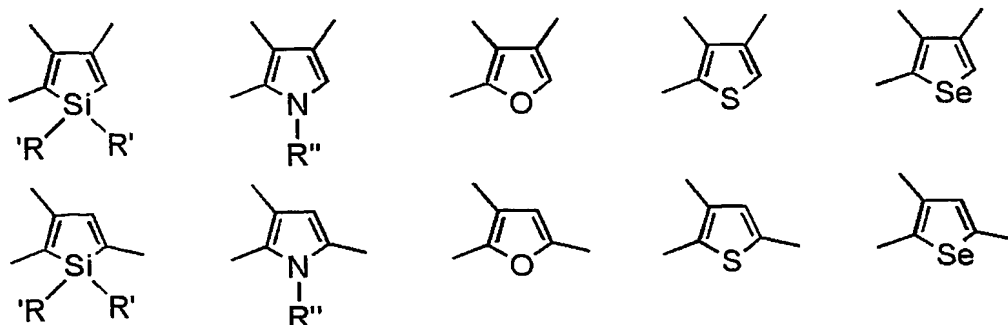
【0022】



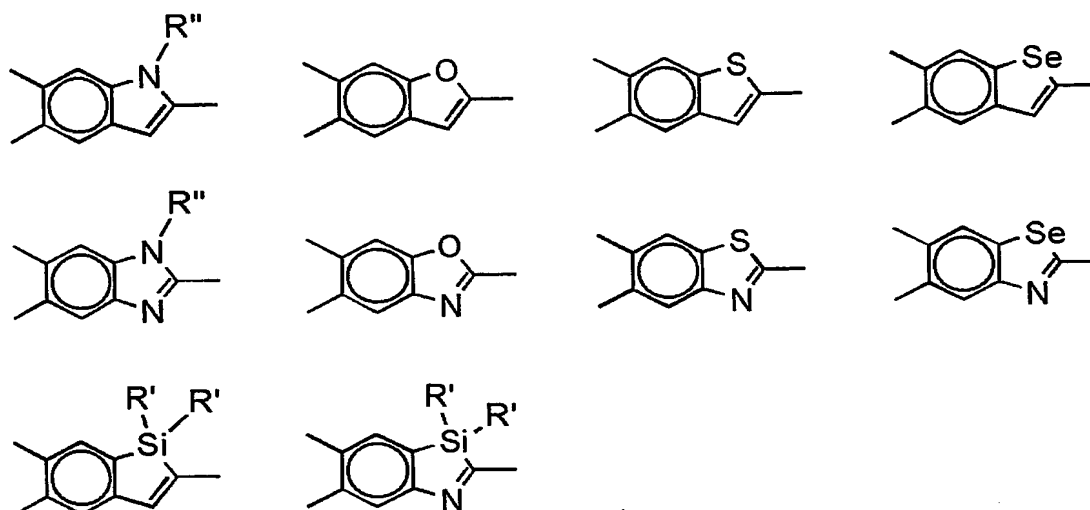
【0023】



【0024】



【0025】



【0026】

上記式中、R'はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を表す。

R''はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基を表す。

【0027】

また、3価の複素環基は、複素環基上に置換基を有していてもよく、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

【0028】

3価の複素環基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基、が例示される。

【0029】

3価の芳香族炭化水素基、3価の複素環基が有していてもよい置換基における、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、よう素が例示される。

【0030】

アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが例示される。

【0031】

アルキルオキシ基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが例示される。

【0032】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが例示される。

【0033】

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基（C₁~C₁₂は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。）、C₁~C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基などが例示される。

【0034】

アリールオキシ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジルオキシ基、トリアジルオキシ基などが例示される。

【0035】

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基などが例示される。

【0036】

アリールアルキル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基などが例示される。

【0037】

アリールアルキルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基などが例示される。

【0038】

アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基などが例示される。

【0039】

アシル基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0040】

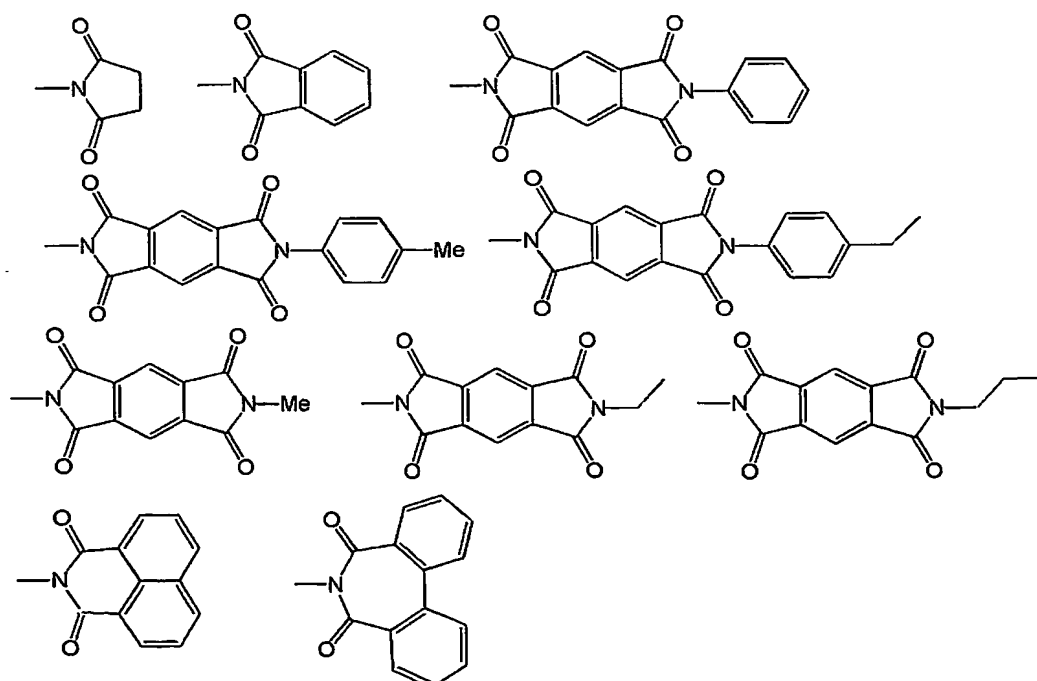
アシルオキシ基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0041】

アミド基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

【0042】

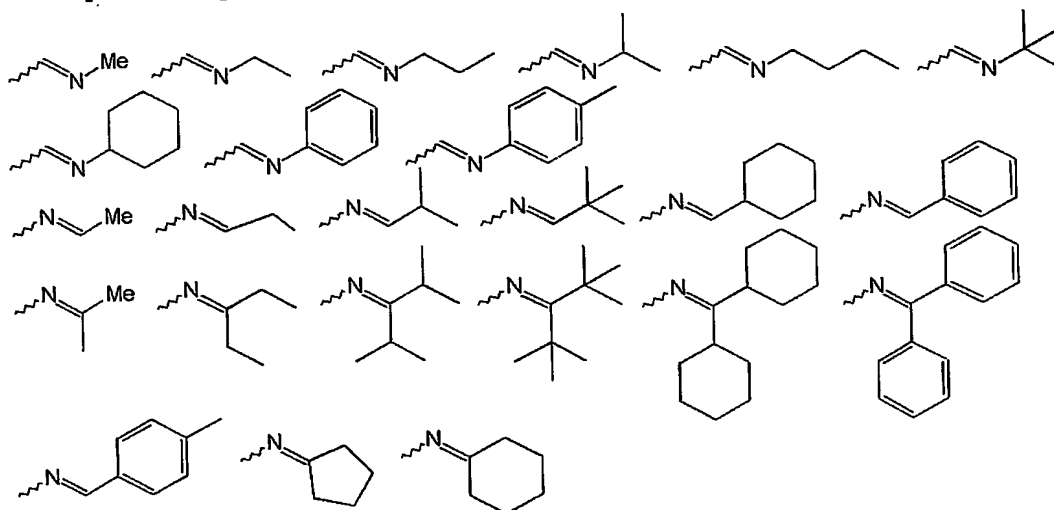
酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基があげられ、通常炭素数2～60程度であり、好ましくは炭素数2～48である。具体的には以下に示す基が例示される。



【0043】

イミン残基としては、イミン化合物（分子内に、 $-N=C-$ を持つ有機化合物のこと）をいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる）から水素原子1個を除いた残基があげられ、通常炭素数2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18である。具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。

【0044】



【0045】

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基から選ばれる1または2個の基で置換されたアミノ基があげられ、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基は置換基を有していてもよい。

炭素数は通常1～40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基、フェニル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基などが例示される。

【0046】

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基があげられ、炭素数は通常1～60程度であり、好ましくは炭素数3～30である。なお該アルキル基、アリール

基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルシリルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0047】

置換シリルオキシ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルオキシ基 ($\text{H}^3\text{SiO}-$)

があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的には、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリ-*n*-プロピルシリルオキシ基、トリ-*i*-プロピルシリルオキシ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-*p*-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基などが例示される。

【0048】

置換シリルチオ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルチオ基 ($\text{H}^3\text{SiS}-$) があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的には、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリ-*n*-プロピルシリルチオ基、トリ-*i*-プロピルシリルチオ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリ-*p*-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、*t*-ブチルジフェニルシリルチオ基、ジメチルフェニルシリルチオ基などが例示される。

【0049】

置換シリルアミノ基としては、Nに結合したSi原子が1つまたは2つであり、Si原子に結合する基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1~6個の基で置換されたシリルアミノ基 ($\text{H}_3\text{SiNH}-$ または($\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-$) があげられ、炭素数は通常1~120程度であり、好ましくは炭素数3~60である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的には、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ基、トリ-*n*-プロピルシリルアミノ基、トリ-*i*-プロピルシリルアミノ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-*p*-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、*t*-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*n*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*i*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルシリルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*p*-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基などが例示される。

【0050】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4~60程度であり、具体的には、チエニル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジル基、イミダゾリル

基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾール基、チアジアゾール基などが例示される。

【0051】

ヘテロアリールオキシ基 (Q^1-O- で示される基、 Q^1 は1価の複素環基を表す。)、ヘテロアリールチオ基 (Q^2-S- で示される基、 Q^2 は1価の複素環基を表す。)、ヘテロアリールオキシカルボニル基 ($Q^3-O(C=O)-$ で示される基、 Q^3 は1価の複素環基を表す。)における1価の複素環基としては、上記の1価の複素環基に例示の基が例示される。

【0052】

アリールアルケニル基、アリールエチニル基におけるアリール基としては、上記のアリール基と同様な基が例示される。

アリールアルケニル基におけるアルケニル基は、炭素数は通常2~20程度であり、ビニル基、1-プロピレニル基、2-プロピレニル基、3-プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、シクロヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基などが例示される。

【0053】

アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基としては、上記アルコキシ基に例示の基が挙げられる。

【0054】

アリールオキシカルボニル基におけるアリールオキシ基としては、上記アリールオキシ基に例示の基が挙げられる。

【0055】

アリールアルキルオキシカルボニル基におけるアルキルオキシ基としては、上記アリールアルキルオキシ基に例示の基が挙げられる。

【0056】

ヘテロアリールオキシカルボニル基におけるヘテロアリールオキシ基としては、上記ヘテロアリールオキシ基に例示の基が挙げられる。

【0057】

上記R'における、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、R''におけるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基の定義、具体例等は、上記3価の芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基についてのそれぞれについての定義、具体例と同様である。

【0058】

上記式(1)中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R¹)(R²), Si(R³)(R⁴), N(R⁵), B(R⁶), P(R⁷)またはP(=O)(R⁸)を表す。ただし、 X^1 と X^2 は、SまたはSi(R³)(R⁴)である場合を除いて同一ではない。

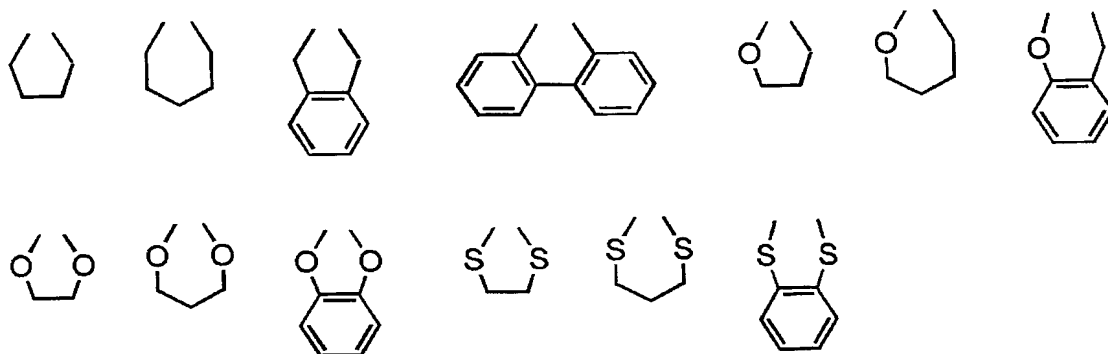
【0059】

式中、R¹~R⁸はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カル

ボキシル基またはシアノ基を表す。を表し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

【0060】

C (R^1) (R^2) において R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成している場合、または Si (R^3) (R^4) において R^3 と R^4 が互いに結合して環を形成している場合、環構造部分としては具体的には下記が例示される。



【0061】

$R^1 \sim R^8$ における、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、の定義、具体例等は、上記3価の芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基についてのそれぞれについての定義、具体例と同様である。

【0062】

中でも、式(1)の X^1 が、C (R^1) (R^2)、Si (R^3) (R^4)、N (R^5)、B (R^6)、P (R^7) または P (=O) (R^8)

(式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、前記と同じ意味を表す。)

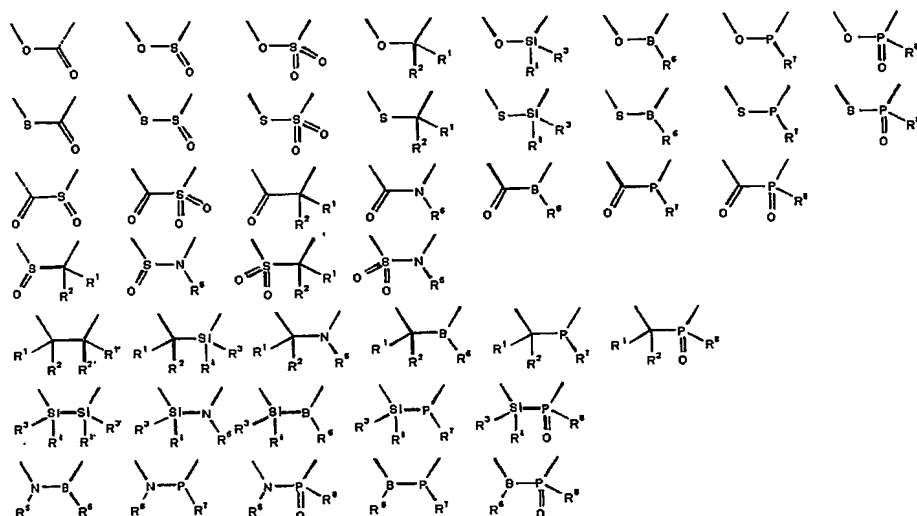
であることが高発光効率を得るという観点で好ましく、

C (R^1) (R^2)

であることがより好ましい。

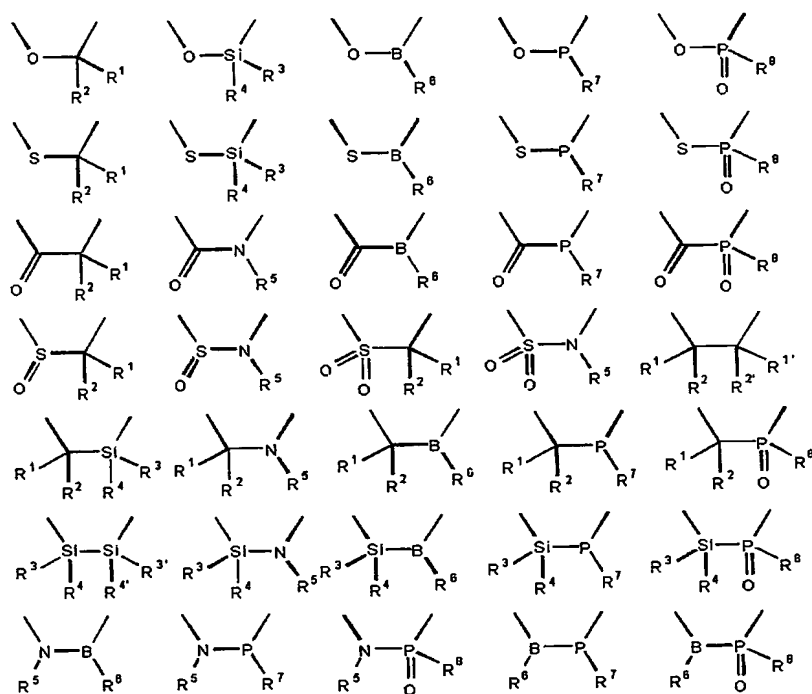
【0063】

- X^1-X^2 -としては、下記(26)、(27)、(28)に例示の基が例示される。



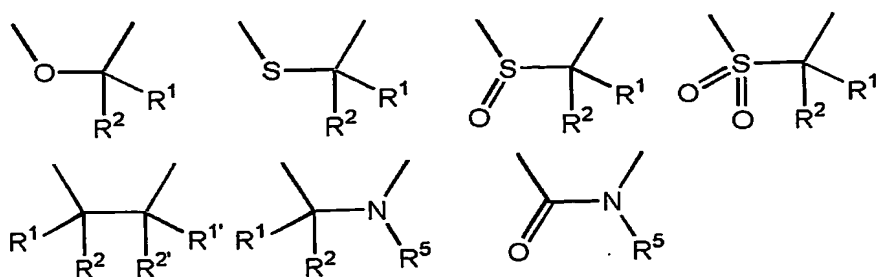
(26)

【0064】



(27)

【0065】



(28)

【0066】

中でも、化合物の安定性の観点から (27)、(28) から選ばれる基が好ましく、よ

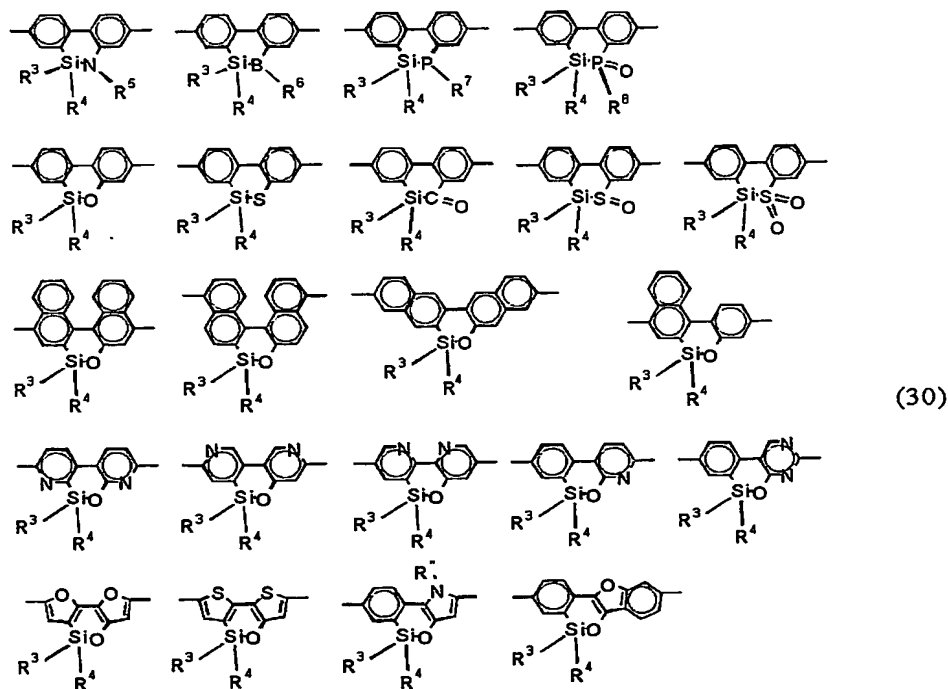
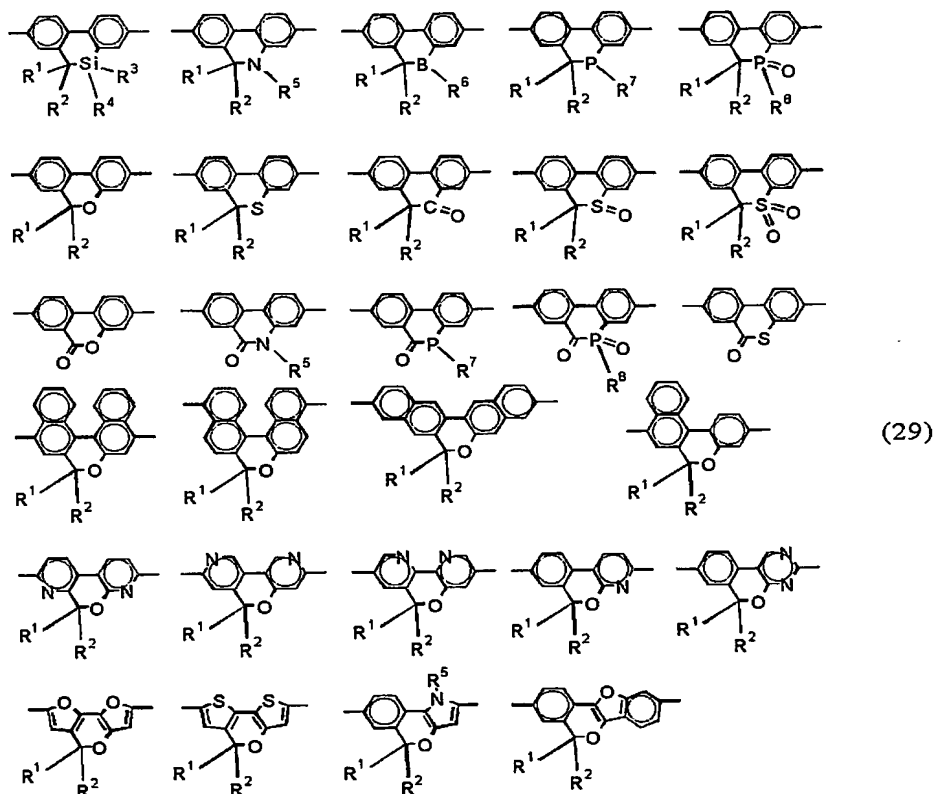
出証特 2004-3074276

り好ましくは(28)から選ばれる基である。

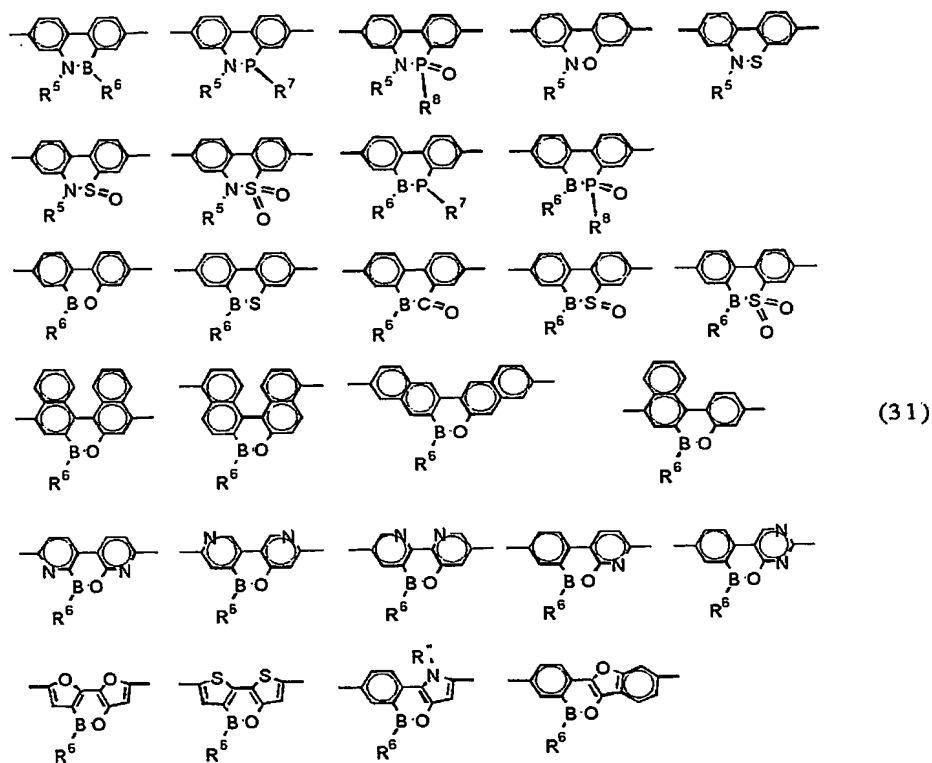
【0067】

式(1)で示される繰り返し単位として具体的には、以下の式(29)～(33)で示される基、およびこれらの芳香族炭化水素基または複素環上にさらに置換基を有する基が例示される。

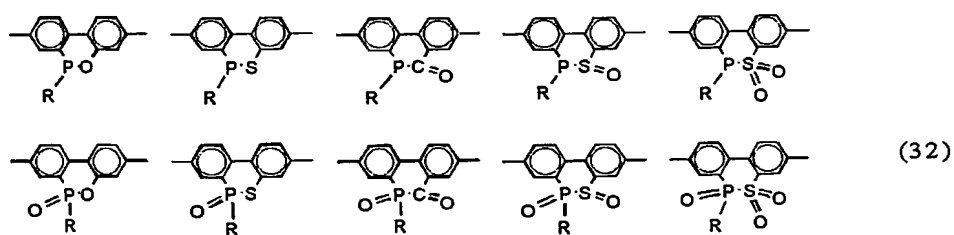
【0068】



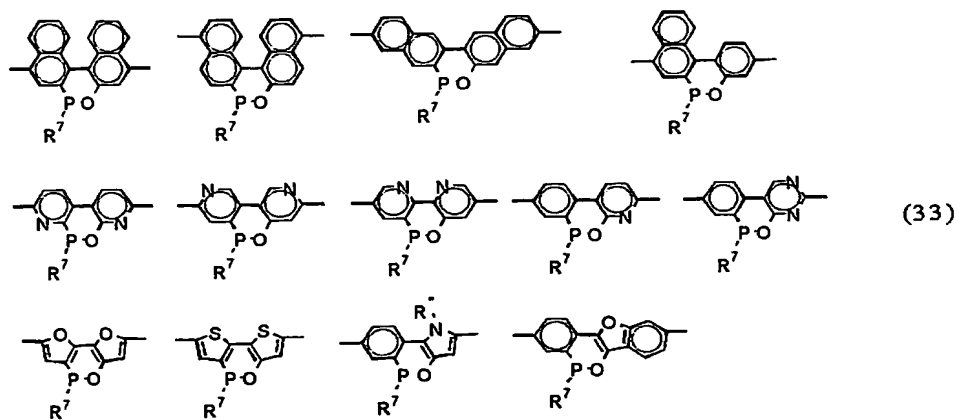
【0069】



【0070】



【0071】

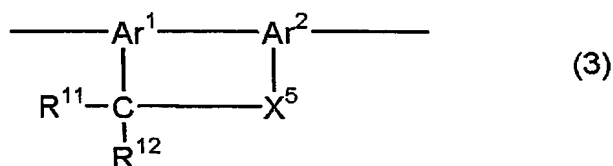


【0072】

これらのうち、式(29)～式(32)で示される基、およびこれらの芳香族炭化水素基または複素環上にさらに置換基を有する基が好ましく、式(29)で示される基、およびこれらの芳香族炭化水素基または複素環上にさらに置換基を有する基がさらに好ましい。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基が例示され、互いに結合して環を形成してもよい。

【0073】

上記式(1)で示される繰返し単位のうち、発光効率の観点から好ましくは下記式(3)で示される繰返し単位

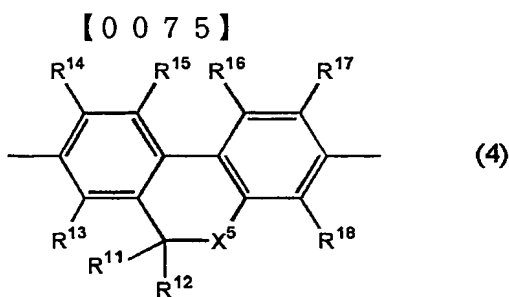


Ar^1 、 Ar^2 は上記と同じ意味を表す。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。 X^5 はO, S, C(=O), S(=O), SO_2 , Si(R^3)(R^4), N(R^5), B(R^6), P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表す。

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は上記と同じ意味を表す。)であり、

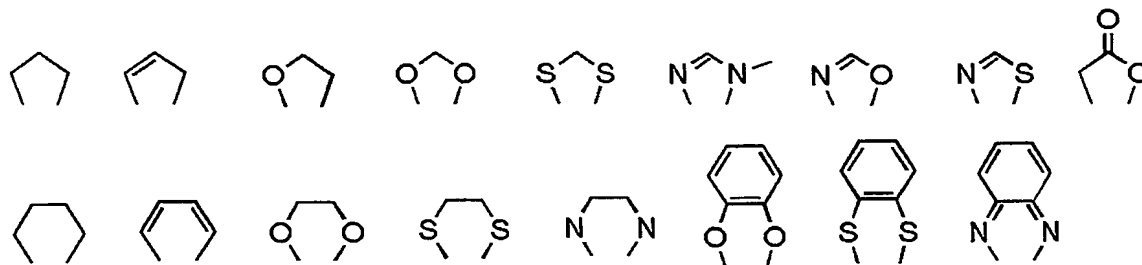
【0074】

さらに好ましくは下記式(4)で示される繰返し単位である。



【0075】

式中、 X^5 、 R^{11} および R^{12} は上記と同じ意味を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 R^{14} と R^{15} および R^{16} と R^{17} は互いに結合して環を形成してもよい。 R^{14} と R^{15} および R^{16} と R^{17} は互いに結合して環を形成している場合、環構造部分としては具体的には下記が例示される。



【0077】

合成の容易さ、発光効率の観点から、さらに好ましくは、上記式(4)において X^5 が酸素原子の場合である。

【0078】

次に上記式(2)で示される繰返し単位について説明する。

上記式(2)における Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。

3価の芳香族炭化水素基、3価の複素環基の定義、具体例等は、式(1)におけるそれぞれについてのそれぞれについての定義、具体例等と同様である。

【0079】

また、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立に、N, B, P, C(R^9)またはSi(R^{10})を表す。ただし、 X^3 と X^4 が同一ではない。

【0080】

式中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。

【0081】

中でも、式(2)の X^3 が、C(R^9)またはSi(R^{10})

(式中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、前記と同じ意味を表す。)であることが好ましく、

【0082】

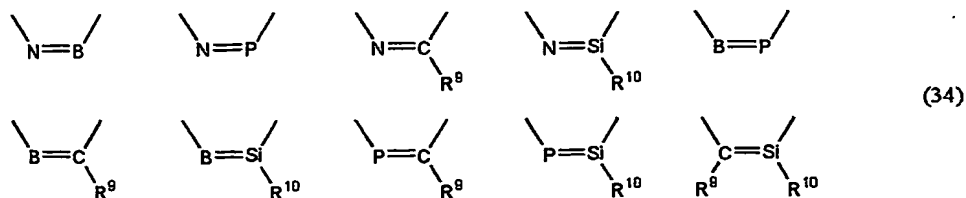
C(R^9)

であることがより好ましい。

【0083】

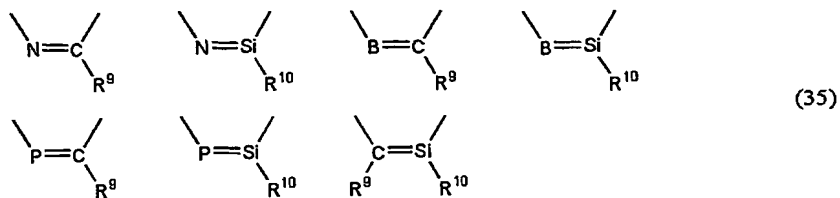
式(2)の $-X^3=X^4-$ としては、例えば、下記式(34)、(35)、(36)に記載の基が挙げられる。

【0084】

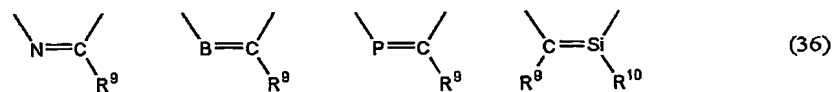


(34)

【0085】



【0086】



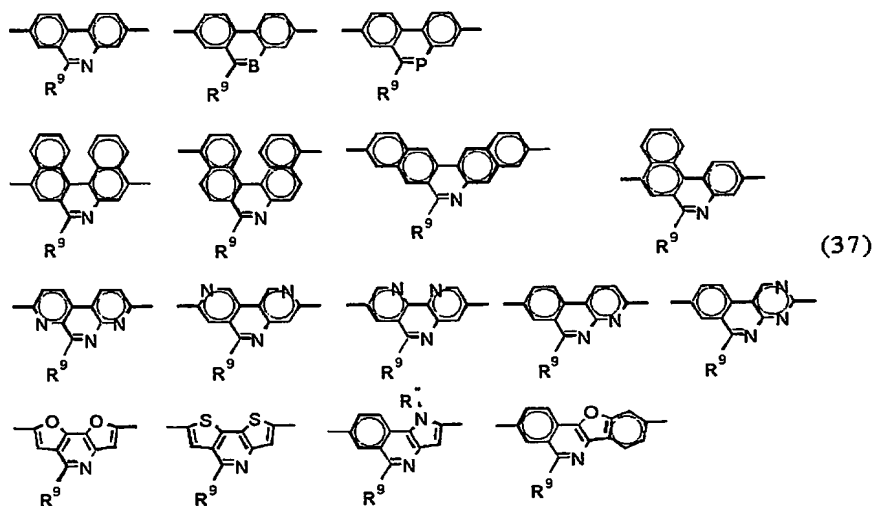
【0087】

中でも、式(2)であらわされるものの安定性の観点から(35)、(36)の基が好ましく、より好ましくは(36)の基である。

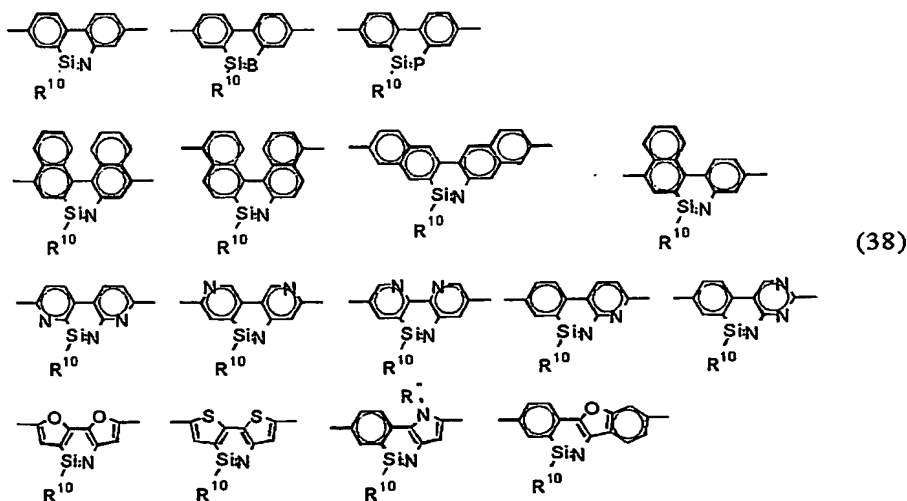
【0088】

式(2)で示される繰り返し単位として、具体的には、以下の式(37)、(38)、(39)で示される単位、およびこれらの芳香族炭化水素基または複素環上にさらに置換基を有する単位が例示される。

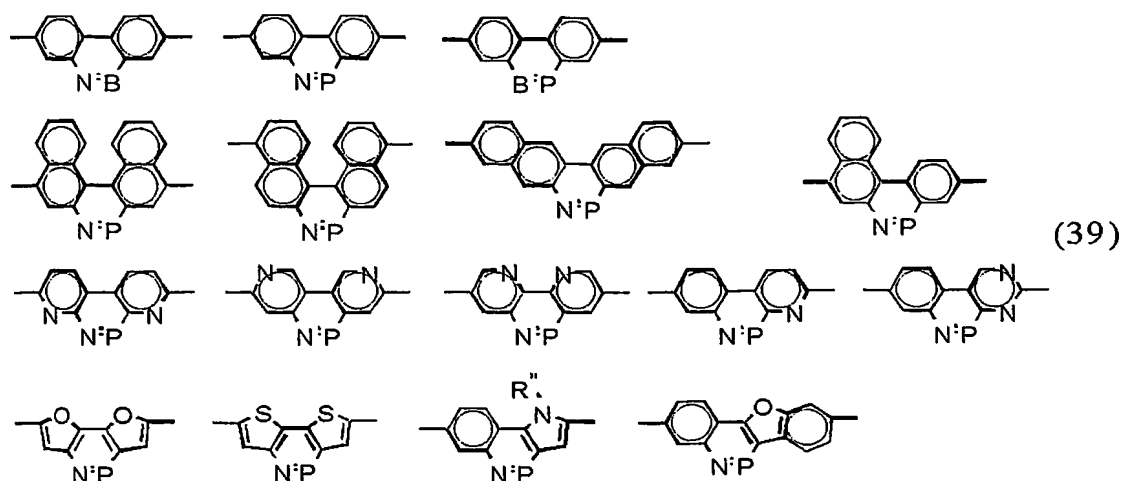
【0089】



【0090】



【0091】



【0092】

上記式(26)～式(33)で示される基の置換基を有する場合の置換基としては、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基が例示され、互いに結合して環を形成してもよい。

【0093】

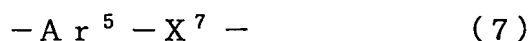
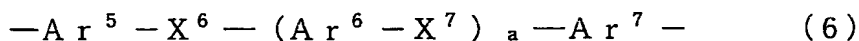
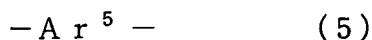
本発明に用いる高分子化合物は式(1)、式(2)で示される繰り返し単位をそれぞれ2種以上含んでいてもよい。

【0094】

本発明に用いる高分子化合物は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)、式(2)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上である。

【0095】

本発明に用いる高分子化合物は、発光効率を高める観点から、式(1)、(2)で示される繰り返し単位に加え、下記式(5)、式(6)、式(7)または式(8)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。



【0096】

式中、 Ar^5 、 Ar^6 、および Ar^7 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。 X^6 は、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^{21})-$ 、または $-(SiR^{22}R^{23})_y-$ を示す。 X^7 は、 $-CR^{19}=CR^{20}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^{21})-$ 、または $-(SiR^{22}R^{23})_y-$ を表す。 R^{19} および R^{20} は

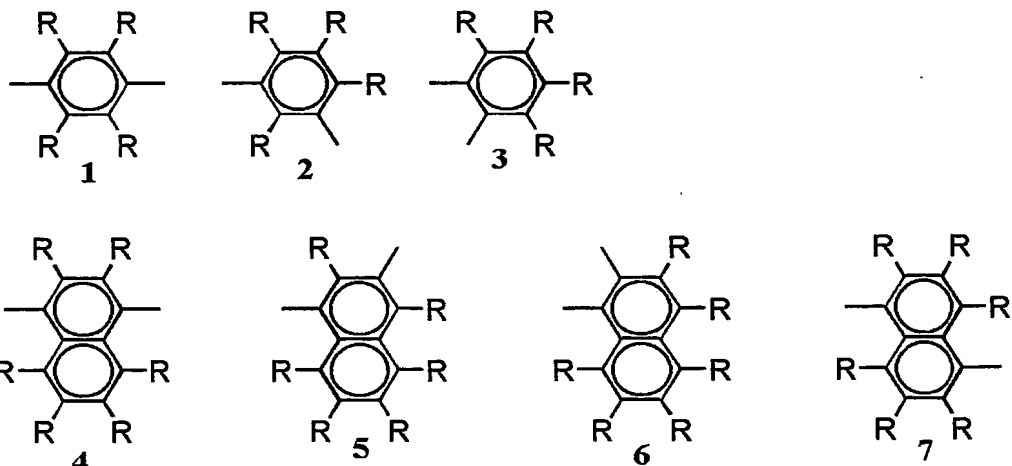
、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を示す。 a は 0～1 の整数を表す。 b は 1～12 の整数を表す。

【0097】

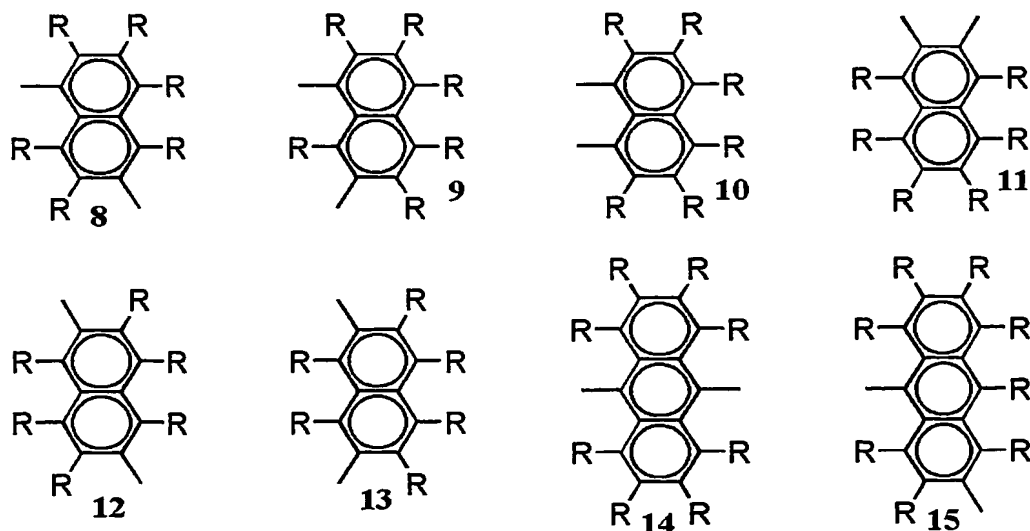
ここに、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、環を構成する炭素数は通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。アリーレン基にはとは、ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。

アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセンジイル基（下図の式14～19）、ビフェニルジイル基（下図の式20～25）、フルオレンジイル基（下図の式36～38）、ターフェニルジイル基（下図の式26～28）、スチルベンジイル（下図の式A～D）、ジスチルベンジイル（下図の式E、F）、縮合環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基、スチルベンジイル基が好ましい。

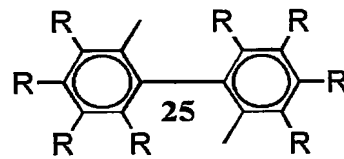
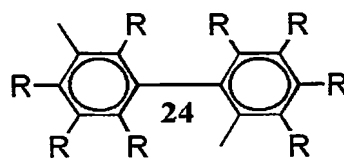
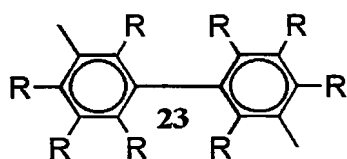
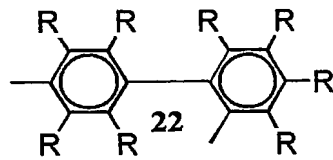
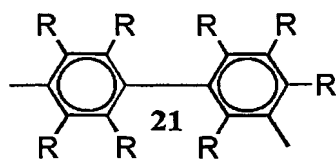
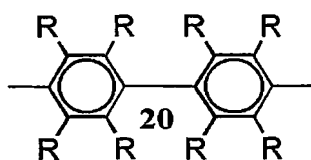
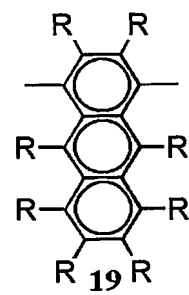
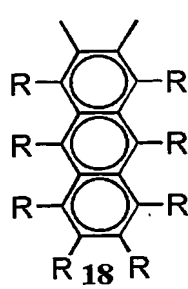
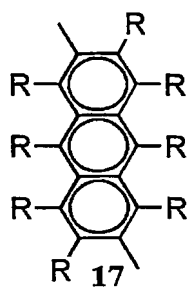
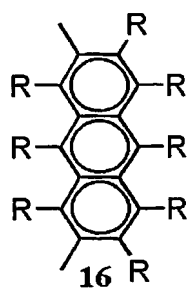
【0098】



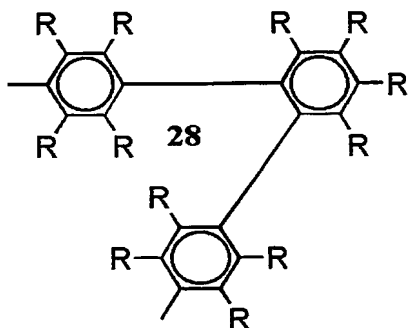
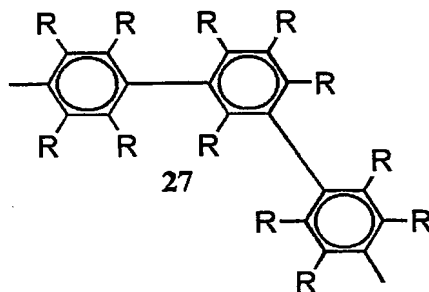
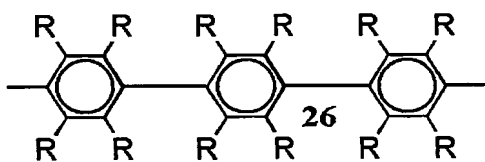
【0099】



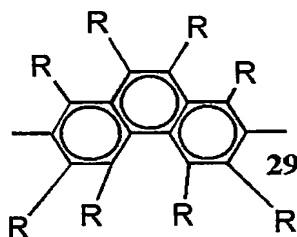
【0100】

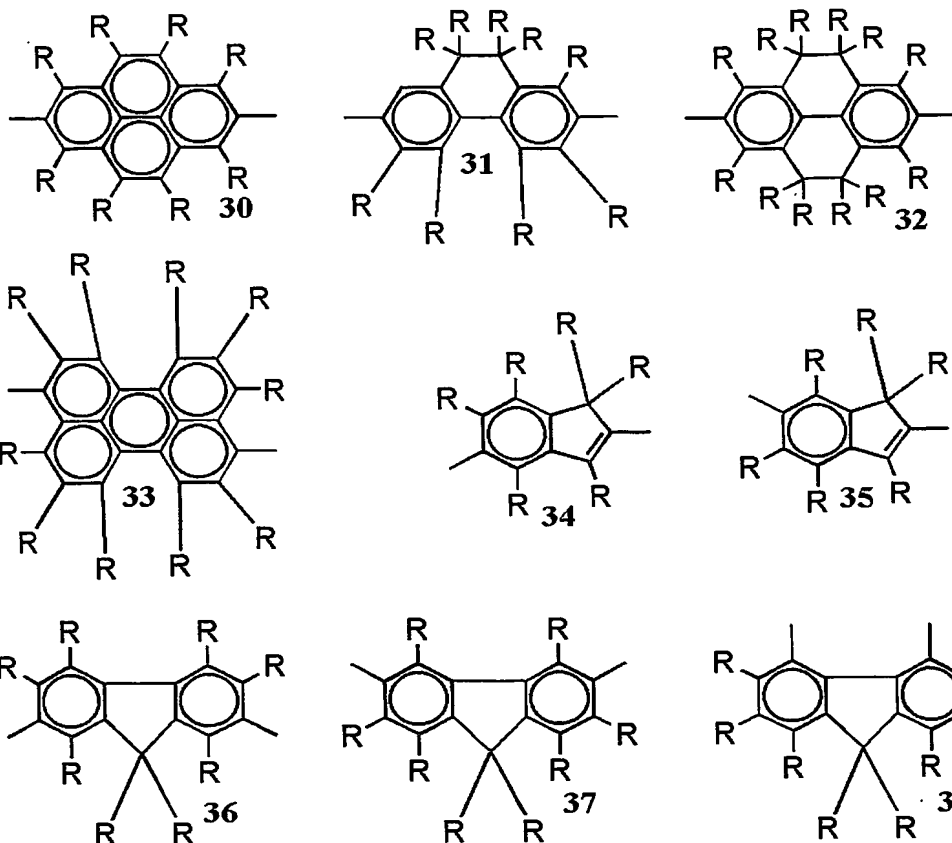


【0101】

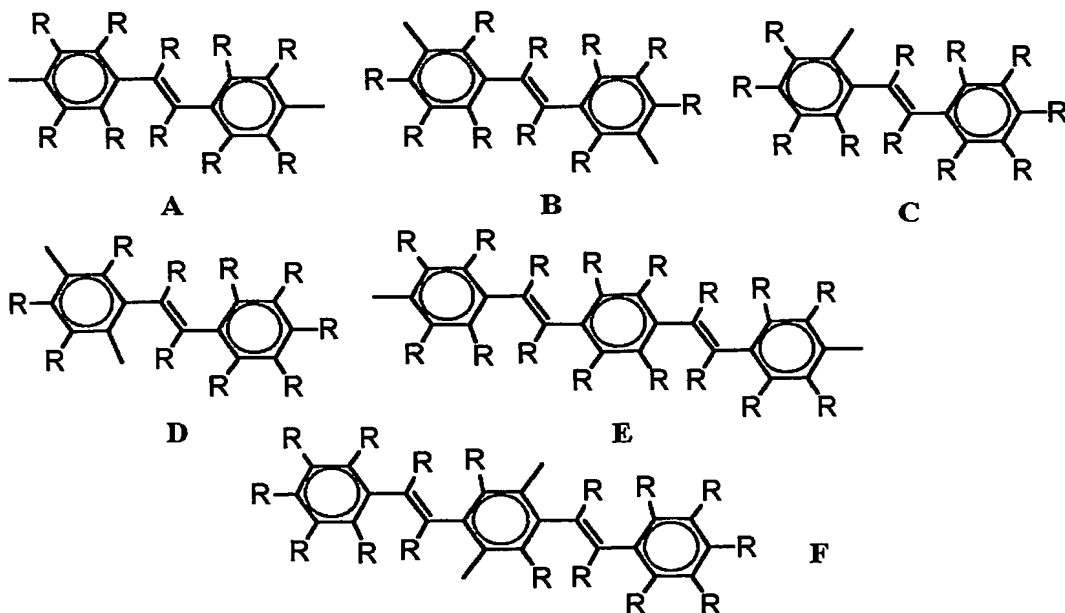


【0102】





【0103】



【0104】

また、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、環を構成する炭素数は通常3～60程度である。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【0105】

2 価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む 2 価の複素環基；ピリジン—ジイル基（下図の式 39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式 45～48）、キノリンジイル基（下図の式 49～53）、キノキサリンジイル基（下図の式 54～58）、アクリジンジイル基（下図の式 59～63）、ビピリジンジイル基（下図の式 64～68）、フェナントロリンジイル基（下図の式 69～72）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式 79～93）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基：（下図の式 94～98）が挙げられる。

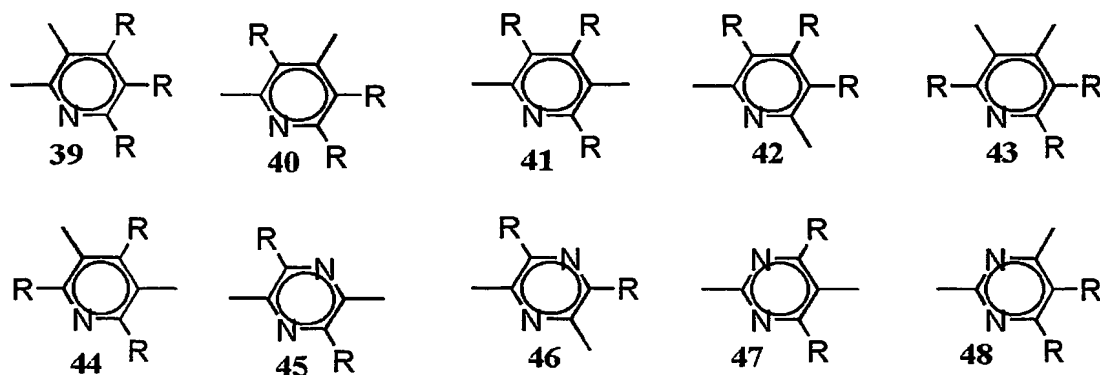
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環縮合複素基：（下図の式 99～108）が挙げられる。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基：（下図の式 109～113）が挙げられる。

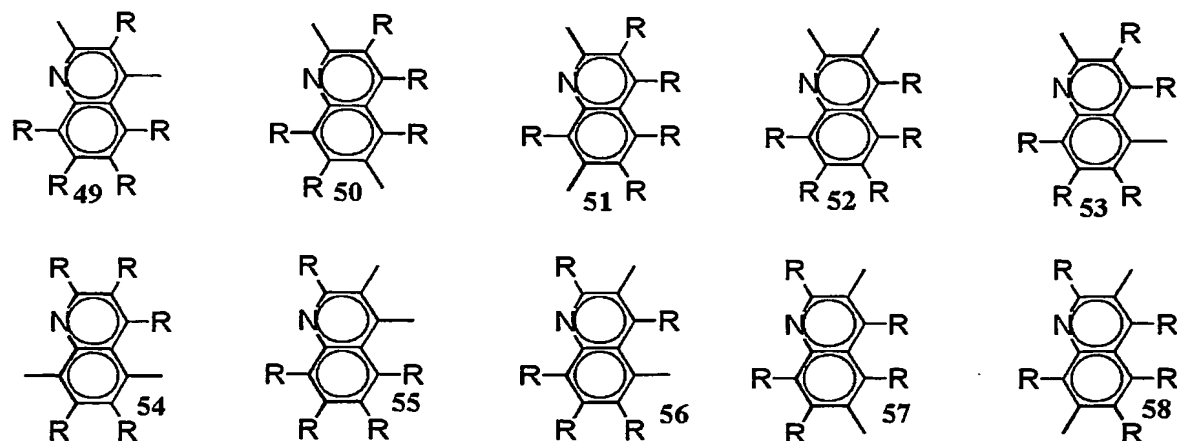
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式 113～119）が挙げられる。

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む 5 員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式 120～125）が挙げられる。

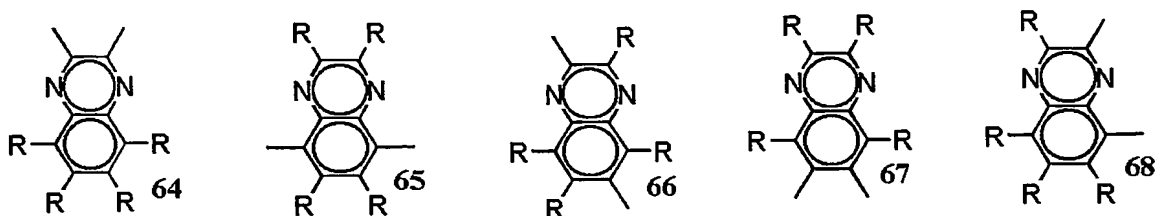
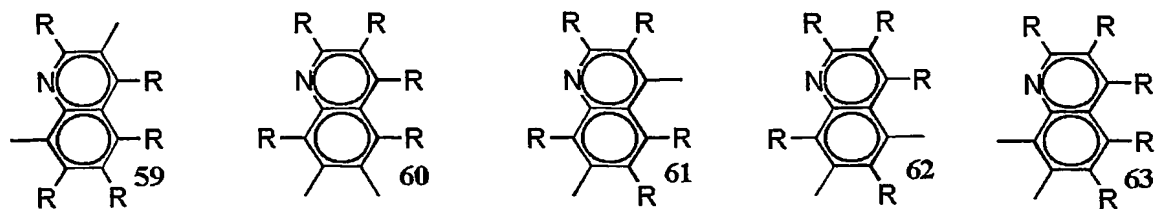
【0106】



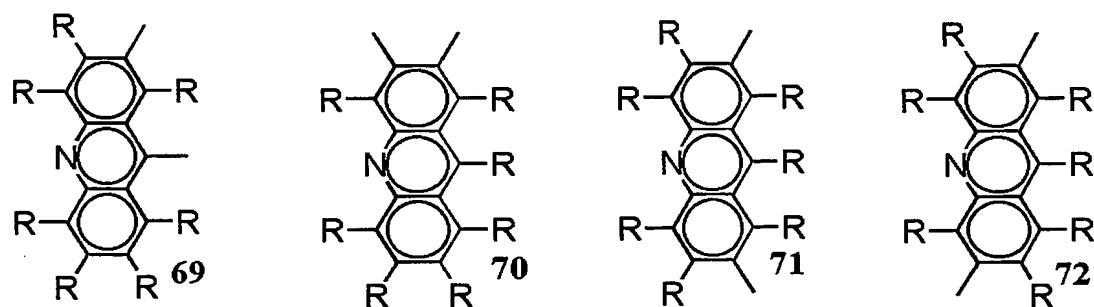
【0107】



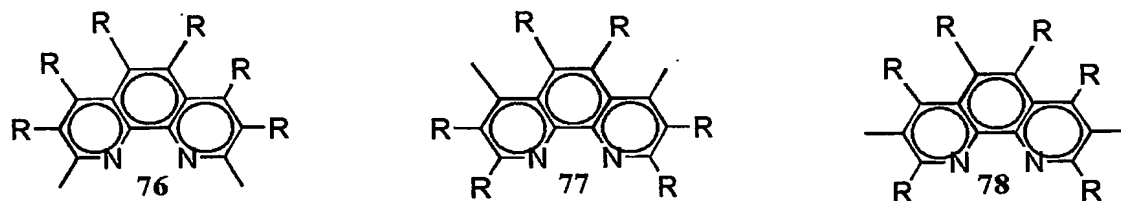
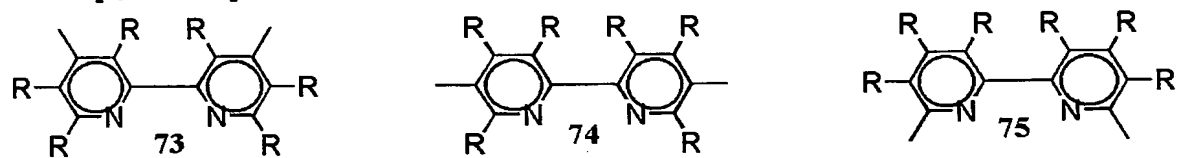
【0108】

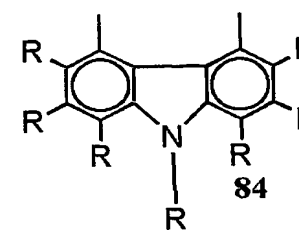
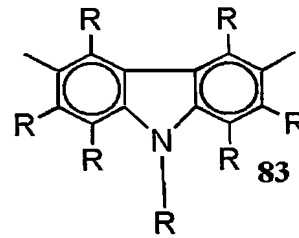
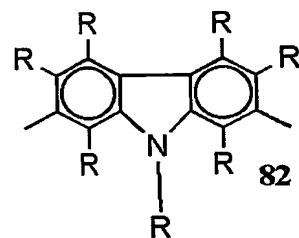
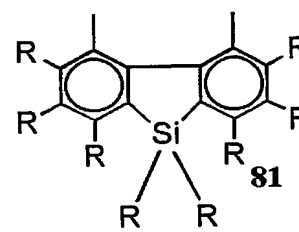
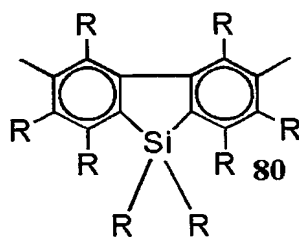
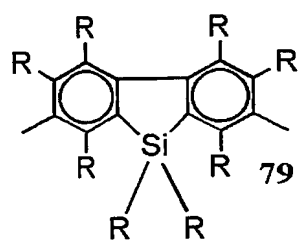


【0109】

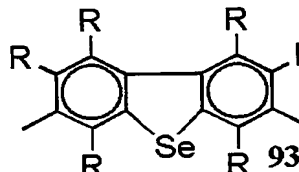
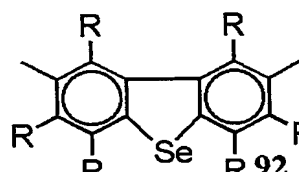
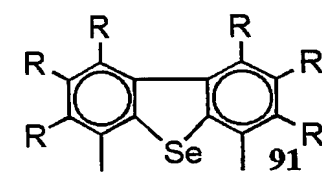
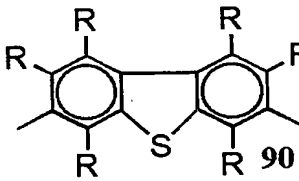
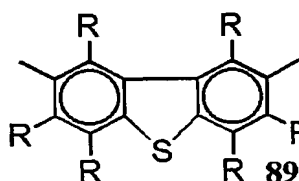
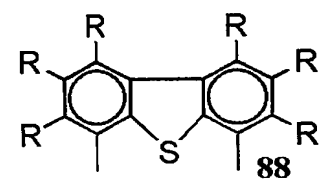


【0110】

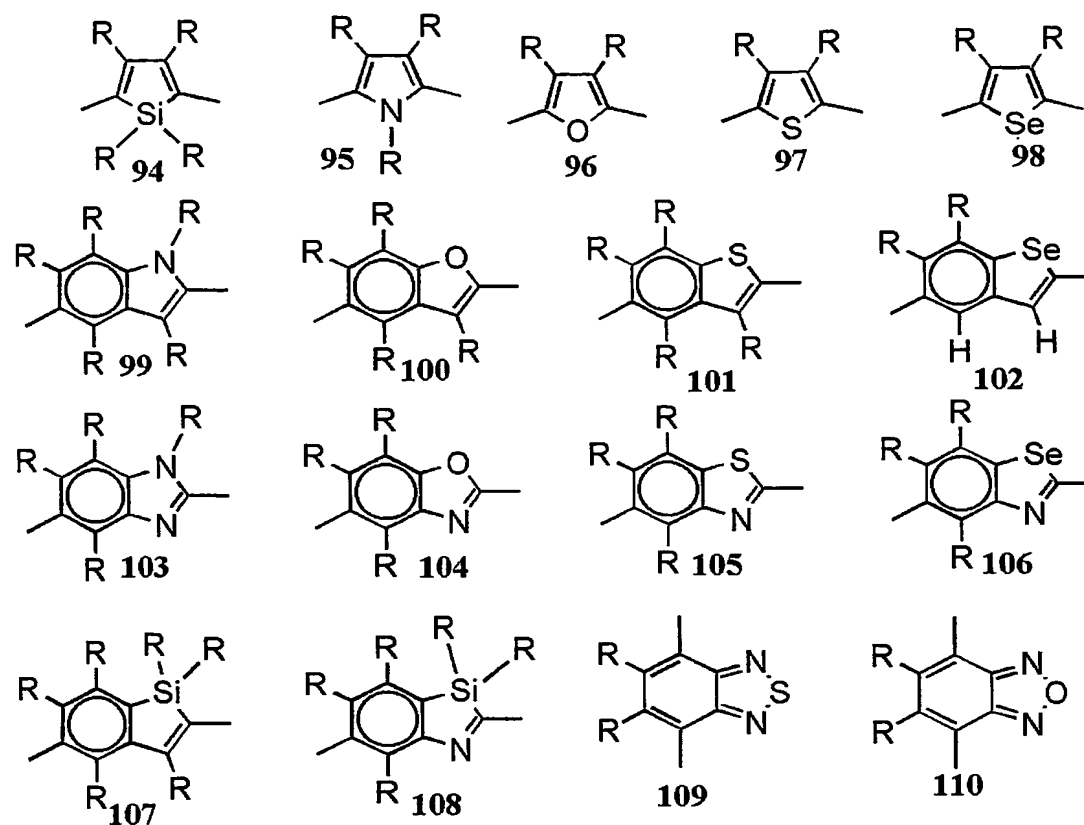




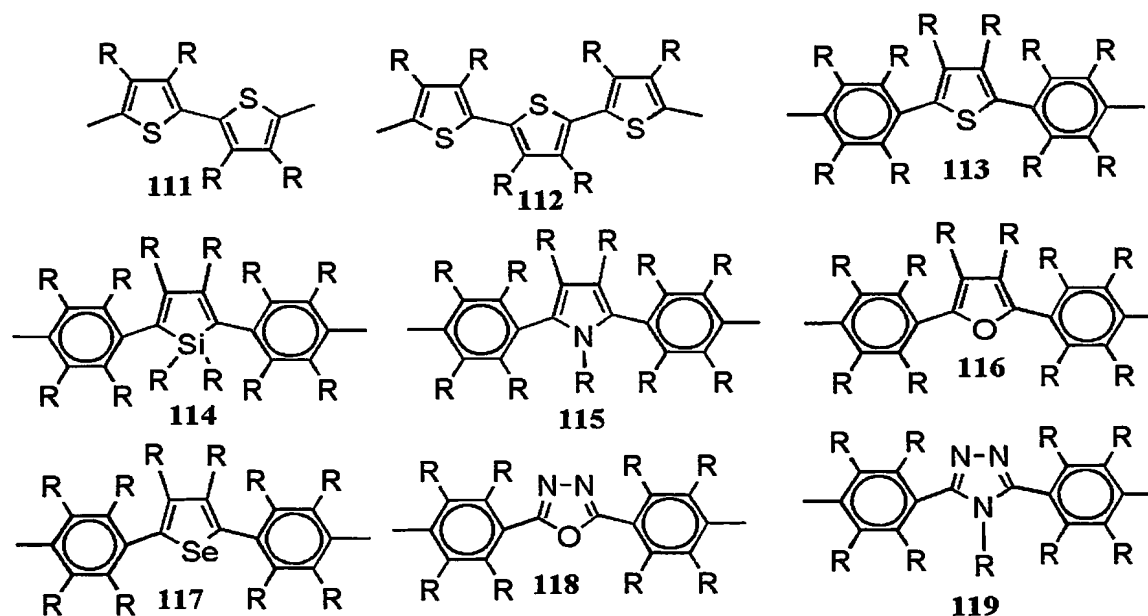
【0111】



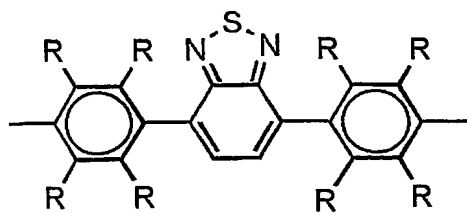
【0112】



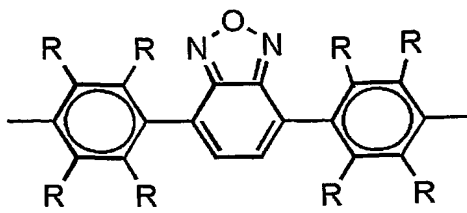
【0113】



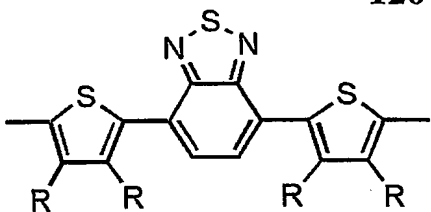
【0114】



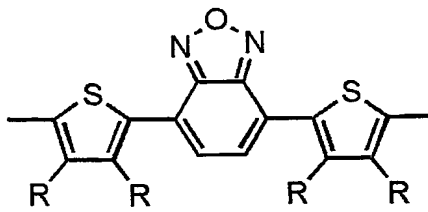
120



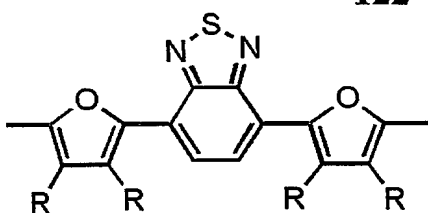
121



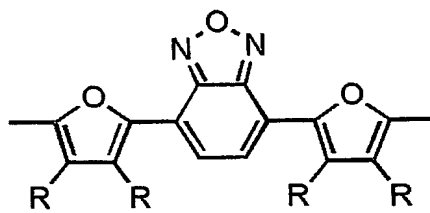
122



123



124



125

【0115】

金属錯体構造を有する2価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基である。

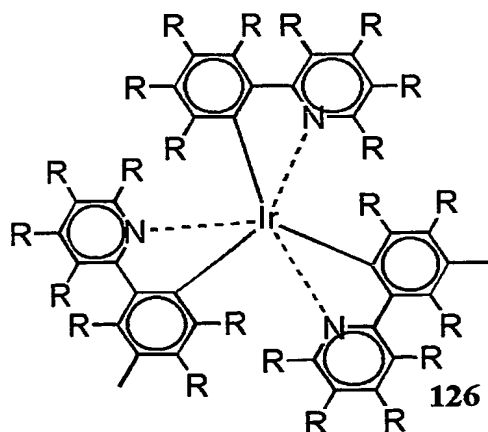
該有機配位子の炭素数は、通常4～60程度であり、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよびその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

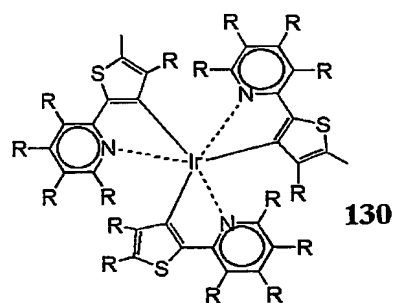
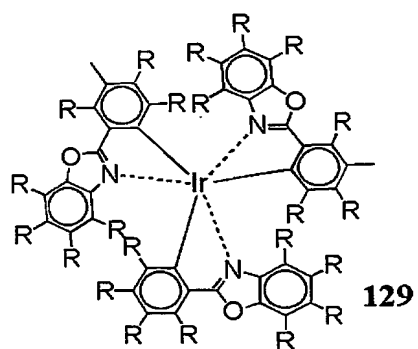
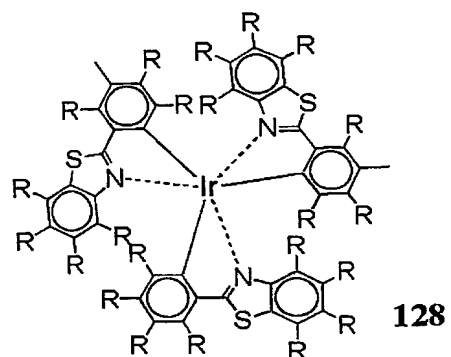
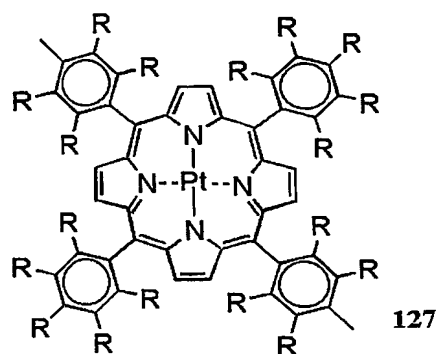
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などが挙げられる。

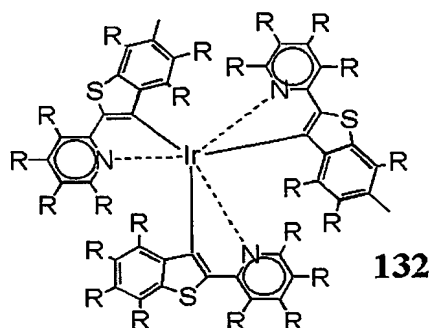
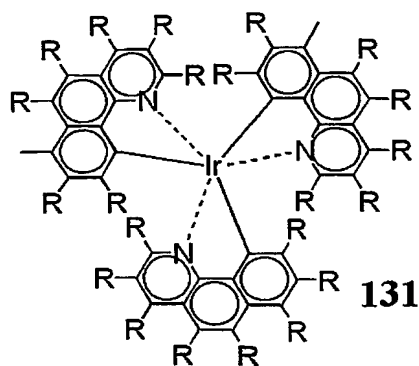
【0116】

金属錯体構造を有する2価の基としては、具体的には、以下の(126～132)が例示される。



126





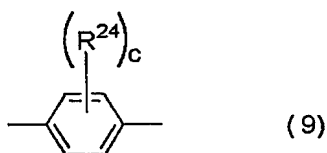
【0117】

上記の式126～132で示した例において、Rはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基を表す。また、式1～132の基が有する炭素原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

【0118】

上記式(5)で示される繰り返し単位のうち、下記式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、または式(14)で示される繰り返し単位が発光強度の観点から好ましい。

【0119】

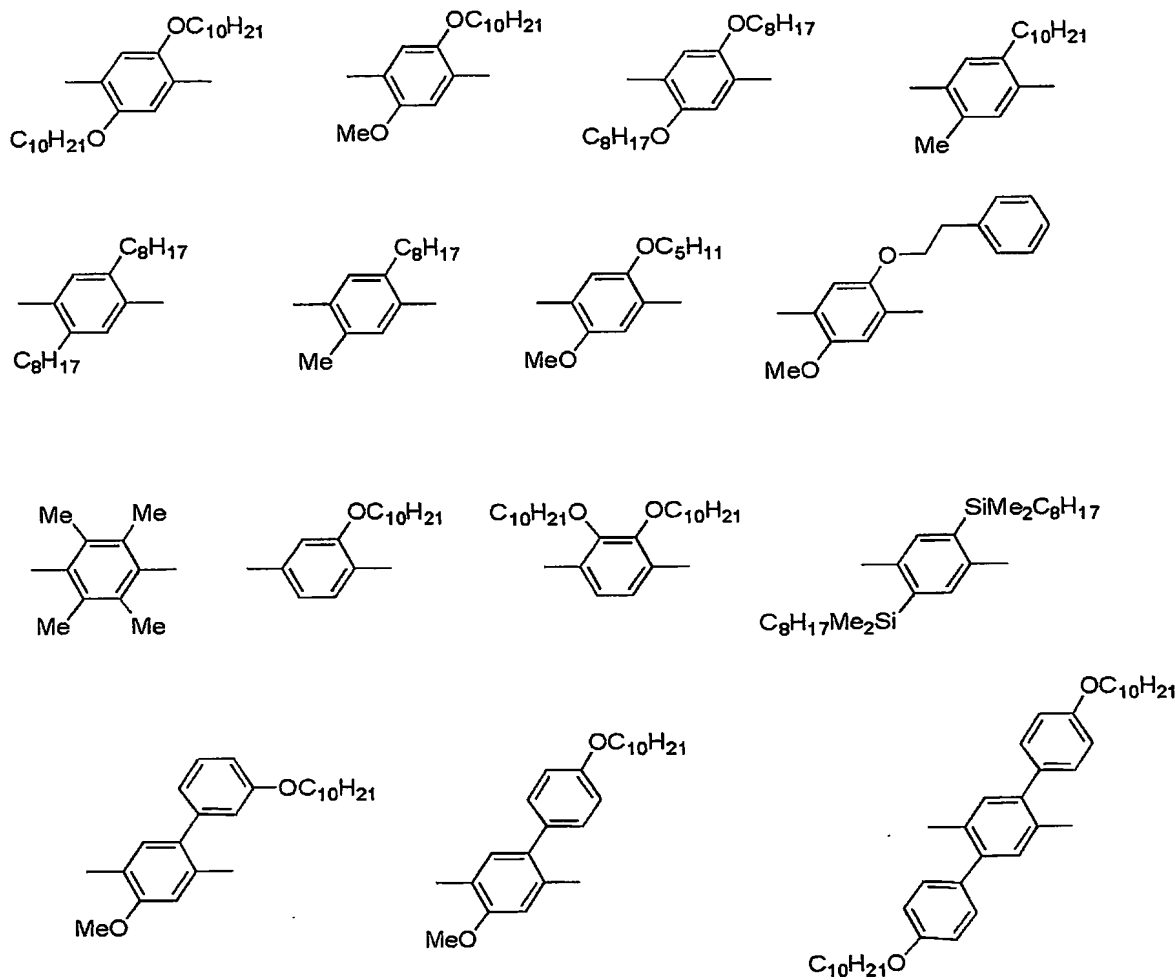


式中、 R^{24} は、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロ

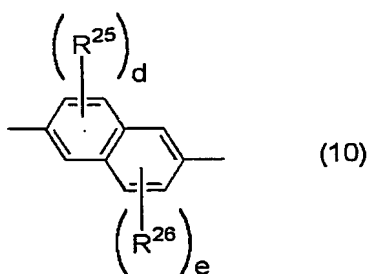
アリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。c は 0 ~ 4 の整数を表す。

【0120】

式(9)の具体例としては、下記の繰返し単位があげられる。



【0121】

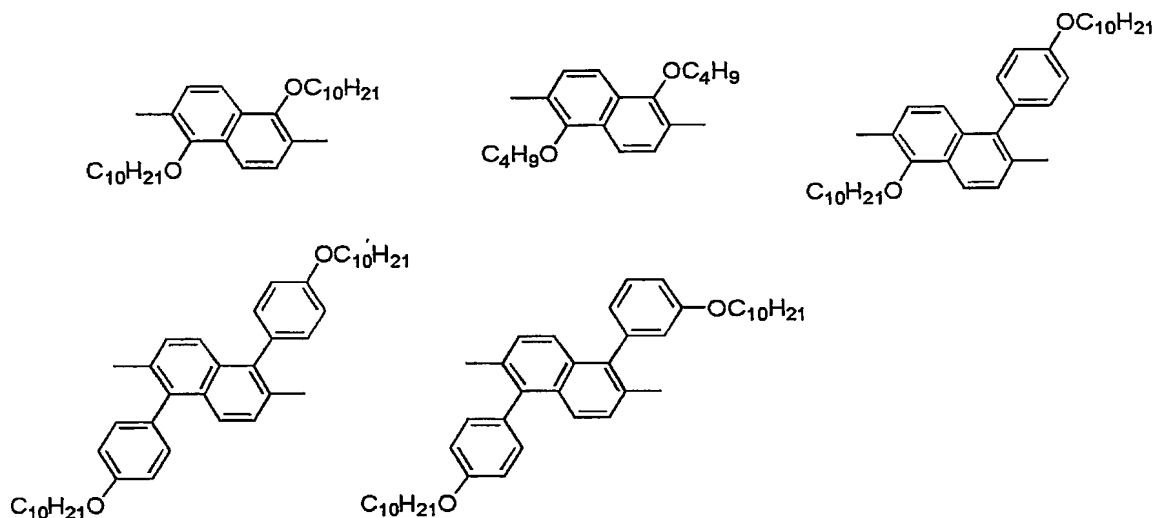


式中、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリー

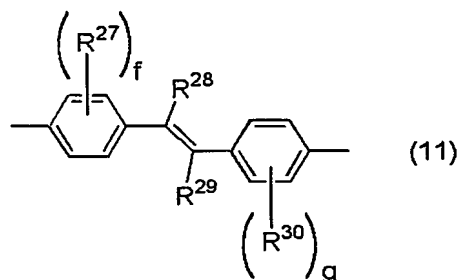
ルオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。d および e はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。

【0122】

式(10)の具体例としては、下記の繰返し単位があげられる。



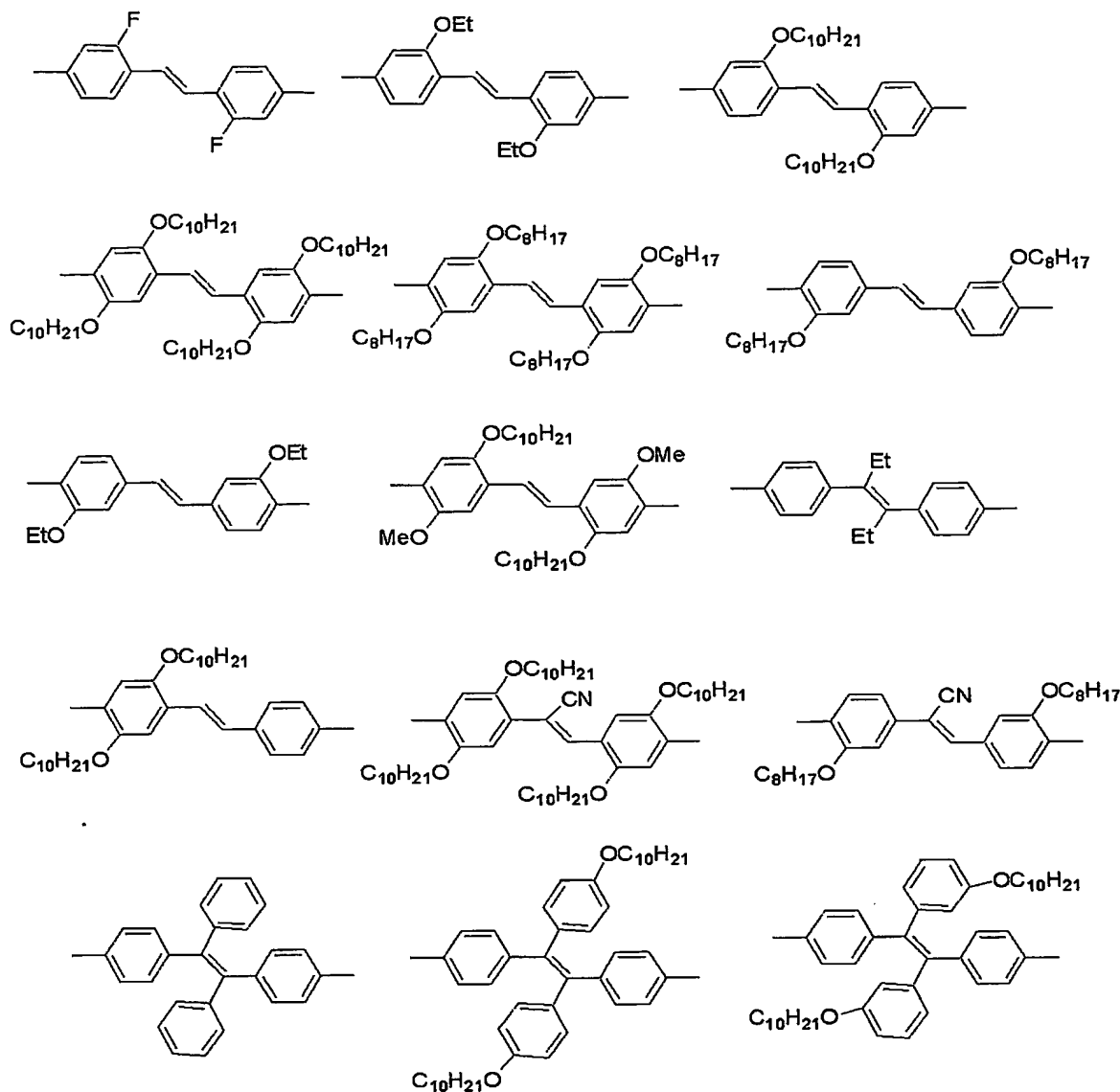
【0123】



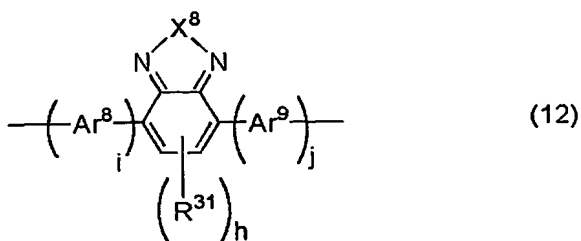
式中、 R^{27} および R^{30} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 R^{28} および R^{29} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。

【0124】

式(11)の具体例としては、下記の繰返し単位があげられる



【0125】

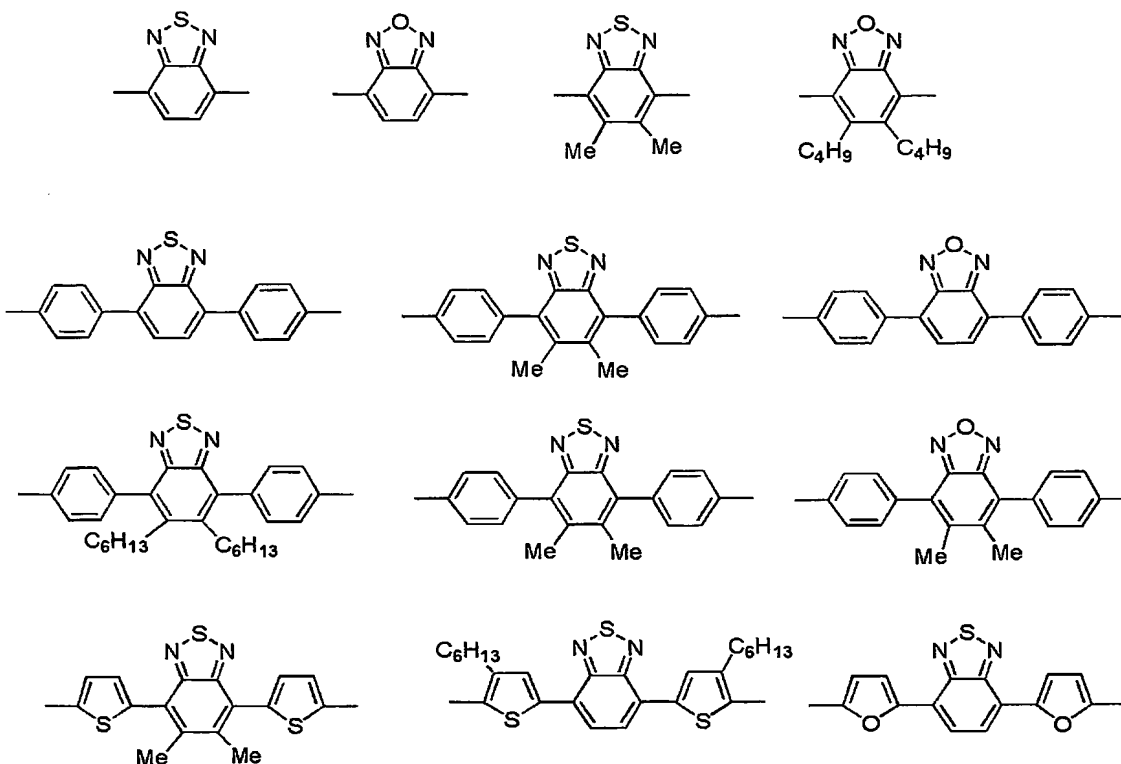


式中、 R^{31} は、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロ

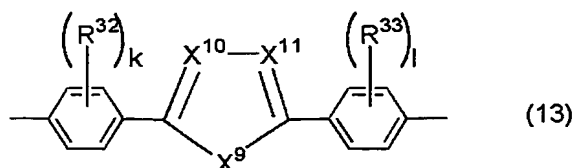
アリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。hは0～2の整数を示す。Ar⁸およびAr⁹はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。iおよびjはそれぞれ独立に0または1を表す。X⁸は、O、S、SO、SO₂、Se、またはTeを表す。

【0126】

式(12)の具体例としては、下記の繰返し単位があげられる。



【0127】

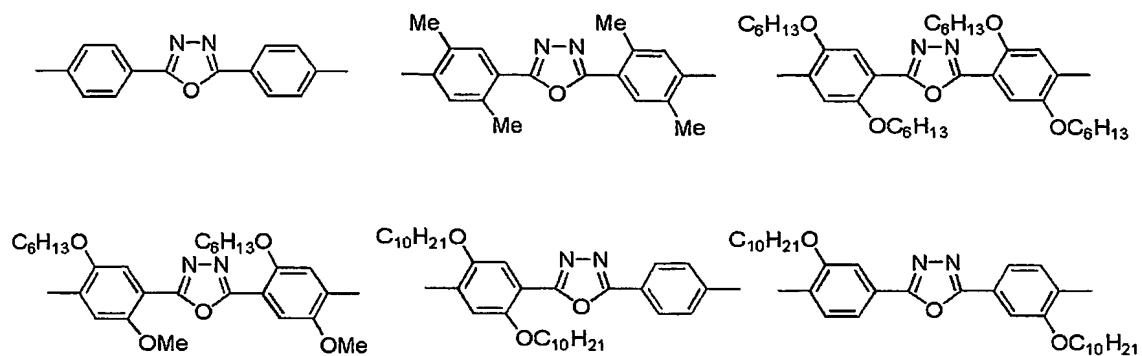


式中、R³²およびR³³はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリーレン基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、アリーールアルキル基、アリーールアルキルオキシ基、アリーールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリーールオキシ基、ヘテロアリーールチオ基、アリーールアルケニル基、アリーールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、アリーールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリーールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。kおよびlはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。X⁹は、O、S、SO、SO₂、Se、Te、N-R³⁴、またはSiR³⁵R³⁶を表す。X¹⁰およびX¹¹は、それぞれ独立にNまたはC-R³⁷を表す。R³⁴、R³⁵、R³⁶およびR³⁷はそれぞれ独立に水素

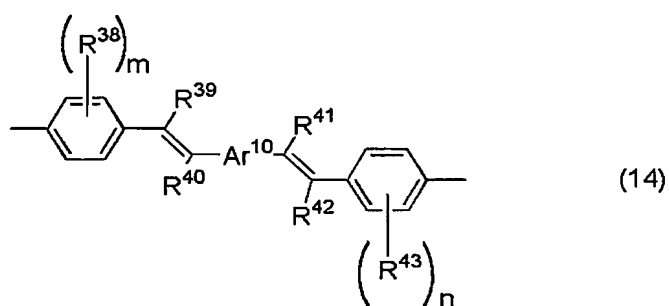
原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基を表す。

【0128】

式(13)の具体例としては、下記の繰返し単位があげられる。



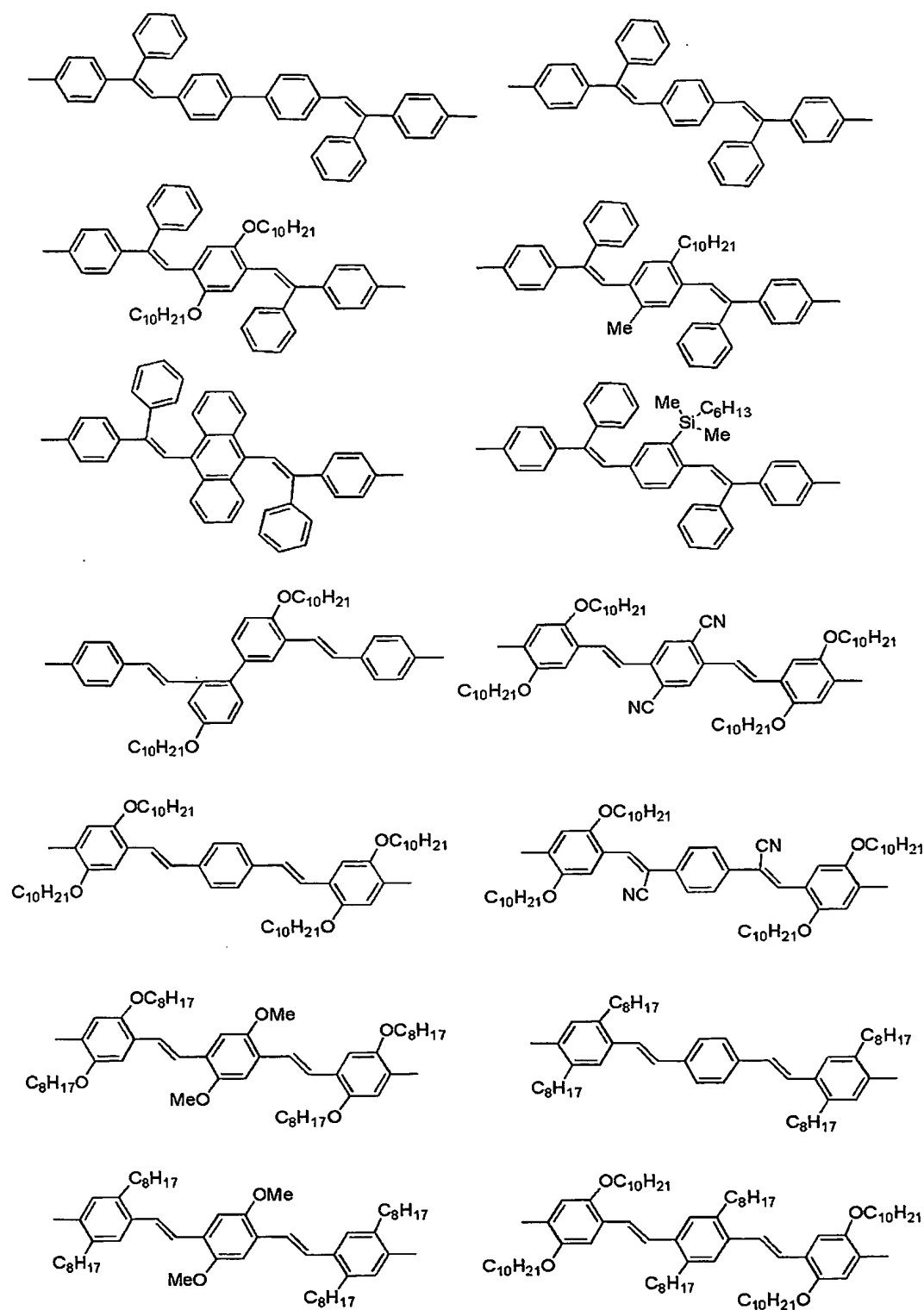
【0129】



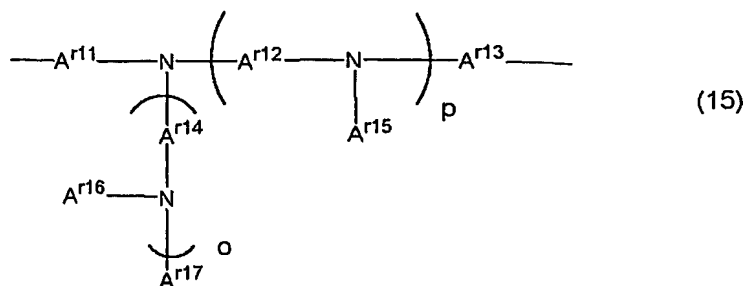
式中、 R^{38} および R^{43} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 m および n はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。 Ar^{10} はアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を表す。

【0130】

式(14)の具体例としては、下記の繰返し単位があげられる。



【0131】

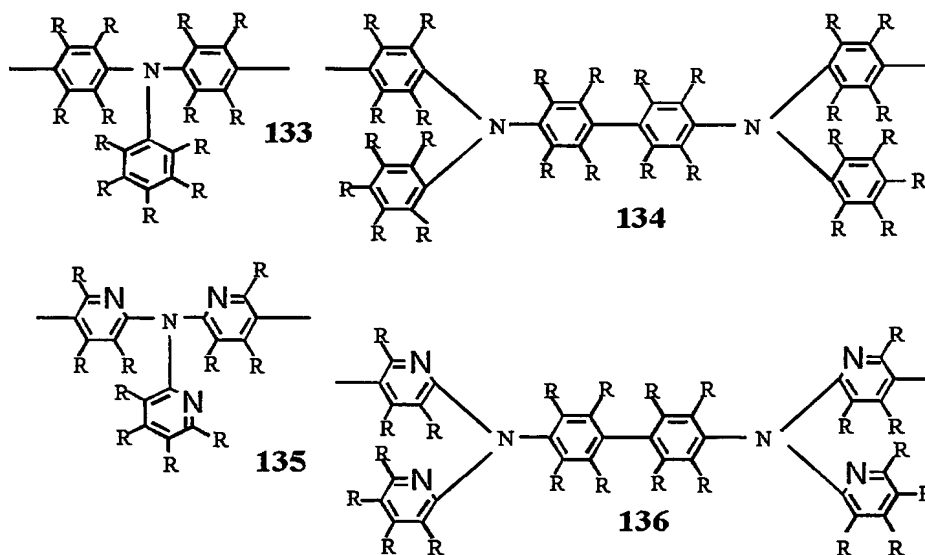


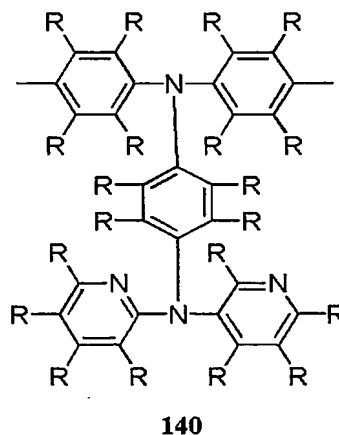
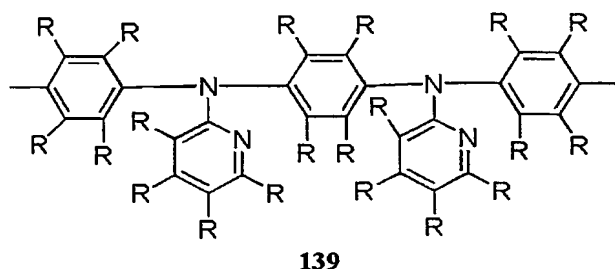
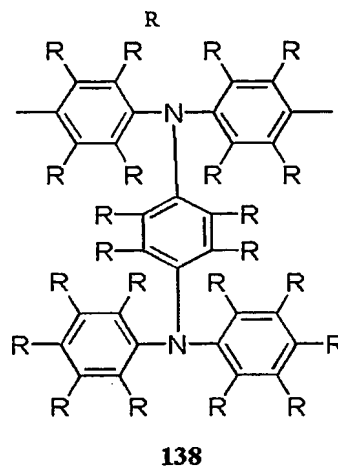
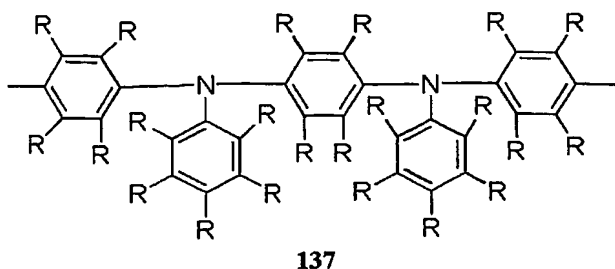
式中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} および Ar^{14} は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 Ar^{15} 、 Ar^{16} および Ar^{17} は、それぞれ独立にアリーール基または1価の複素環基を表す。 o および p はそれぞれ独立に0または1を表し、 $0 \leq o + p \leq 1$ である。

【0132】

上記式(15)で示される繰返し単位的具体例としては、以下の式133～140の繰返し単位があげられる。

【0133】





【0134】

上記式133～140においてRは、前記式1～132のそれと同じ定義である。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

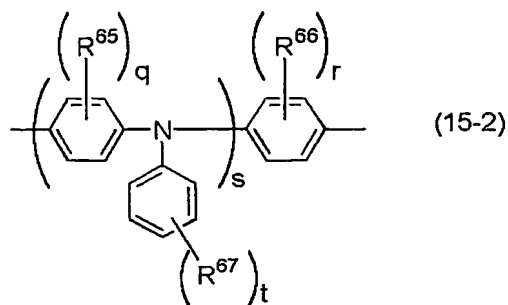
さらに、上記式においてRがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

また、上記式においてRがアルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁～C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。さらに、Rがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【0135】

上記(9)～(15)で示される繰り返し単位の中では、上記式(15)で示される繰り返し単位がさらに好ましい。中でも下記式(15-2)で示される繰り返し単位が好ましい。

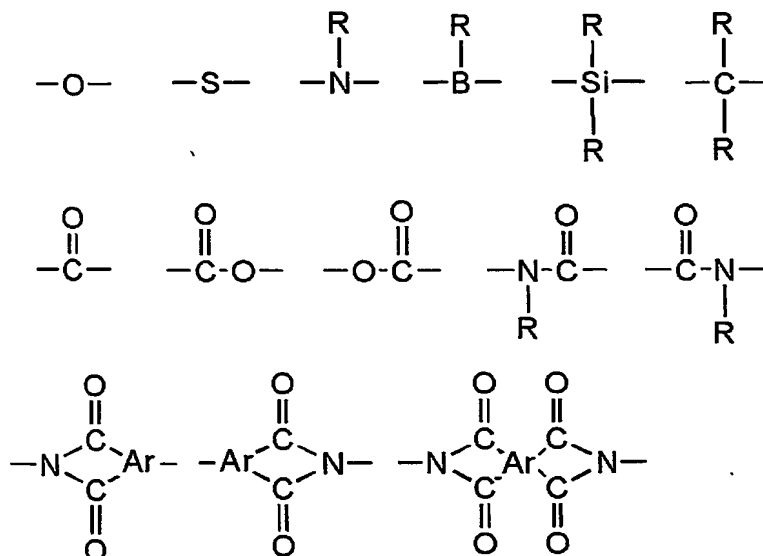


式中、 R^{65} 、 R^{66} および R^{67} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン残基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を示す。 q および r はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。 s は 1 ~ 2 の整数を示す。 t は 0 ~ 5 の整数を示す。

【0136】

なお式 (5) ~ (15) におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基の定義、具体例は前記 (29) ~ (33) に例示の化合物等が有していてもよい置換基のそれと同じである。

【0137】



【0138】

また、本発明の組成物に用いる高分子化合物は、有機溶媒への溶解性や、組高分子組成物の他の成分との相溶性を改善するという観点で、例えば一般式 (1)、(2)、(3)、または (4) であらわされる繰り返し単位で、異なる構造の単位を共重合してもよい。

また、本発明の組成物に用いる高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。また主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合も含まれる。

【0139】

また、本発明の組成物に用いる高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0140】

本発明の組成物に用いる高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。ポリスチレン換算の重量平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ である。

【0141】

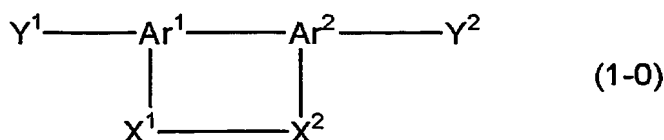
本発明の組成物に用いる高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0142】

次に本発明の組成物に用いる高分子化合物の製造方法について説明する。

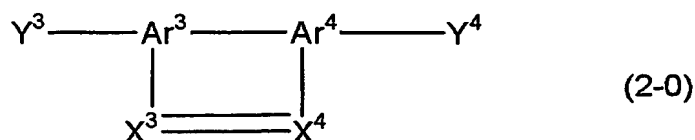
本発明に用いる高分子化合物は下記式(1-0)または(2-0)で示される化合物を原料の一つとして縮合重合することにより製造することができる。

【0143】



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X^1 および X^2 は、上記と同じ。 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、またはビニル基を示す。)

【0144】



(式中、 Ar^3 、 Ar^4 、 X^3 および X^4 は、上記と同じ。 Y^3 および Y^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、またはビニル基を示す。)

を示す。)

【0145】

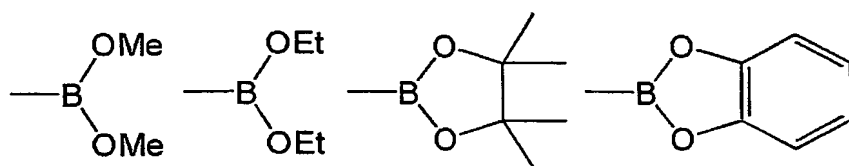
上記式(1-0)または(2-0)で示される化合物のうち、合成上、および官能基変換のしやすさの観点から、 $Y^1 \sim Y^4$ がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基またはホウ酸基であることが好ましく、より好ましくはハロゲン原子である。

【0146】

ここにアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

【0147】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0148】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-\text{CH}_2\text{SMe}_2\text{X}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SPH}_2\text{X}$ (Xはハロゲン原子を示す。)

【0149】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-\text{CH}_2\text{PPH}_3\text{X}$ (Xはハロゲン原子を示す。)

【0150】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OR}')_2$

(R' はアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を示す。)

【0151】

モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

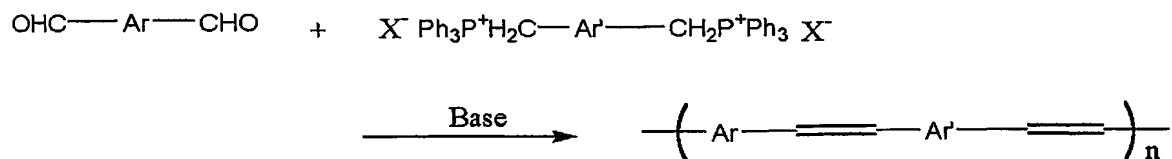
【0152】

縮合重合の方法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、必要に応じてその他の単量体を用いて、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法により製造し得る。すなわち、〔1〕アルデヒド基を有する化合物とホスホニウム塩基を有する化合物とのWittig反応による重合、〔2〕アルデヒド基とホスホニウム塩基とを有する化合物のWittig反応による重合、〔3〕ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合〔4〕ビニル基とハロゲン原子とを有する化合物のHeck反応による重合、〔5〕アルデヒド基を有する化合物とアルキルホスホネート基を有する化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons法による重合〔6〕アルデヒド基とアルキルホスホネート基とを有する化合物のHorner-Wadsworth-Emmons法による重合、〔7〕ハロゲン化メチル基を2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、〔8〕スルホニウム塩基を2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、〔9〕アルデヒド基を有する化合物とアセトニトリル基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合〔10〕アルデヒド基とアセトニトリル基とを有する化合物のKnoevenagel反応による重合などの方法、〔11〕アルデヒド基を2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

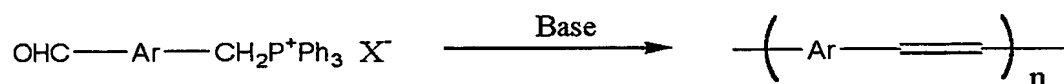
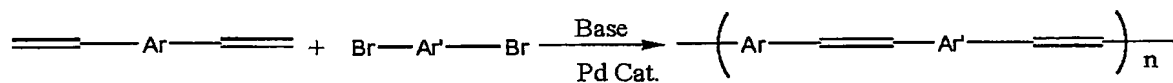
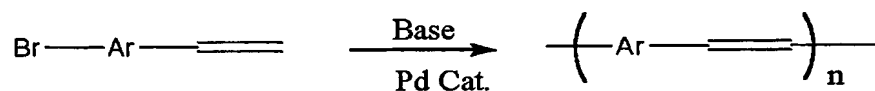
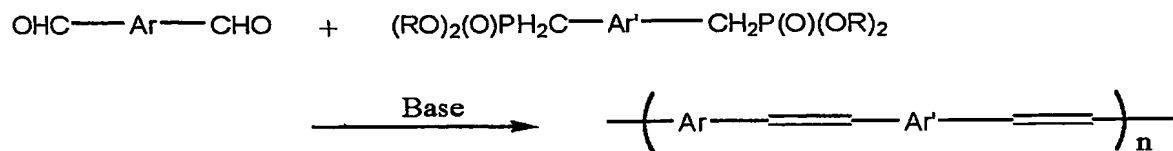
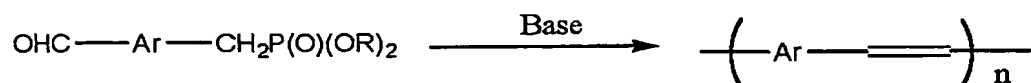
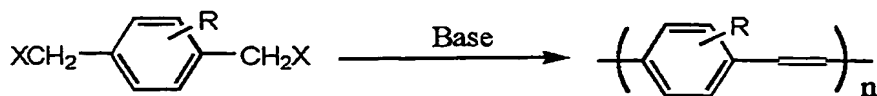
上記〔1〕～〔11〕の重合について以下に式で示す。

【0153】

〔1〕

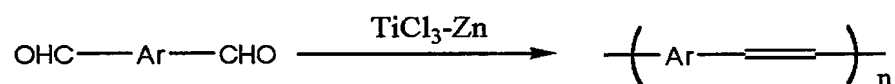
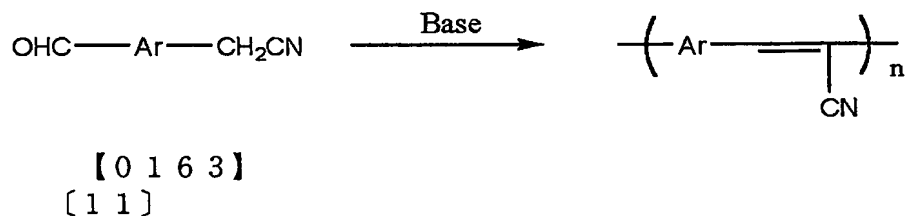
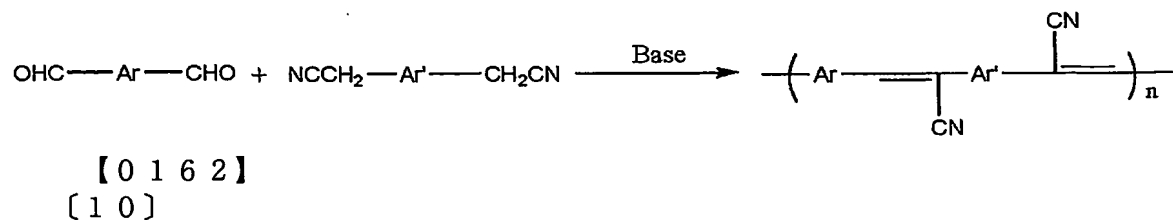
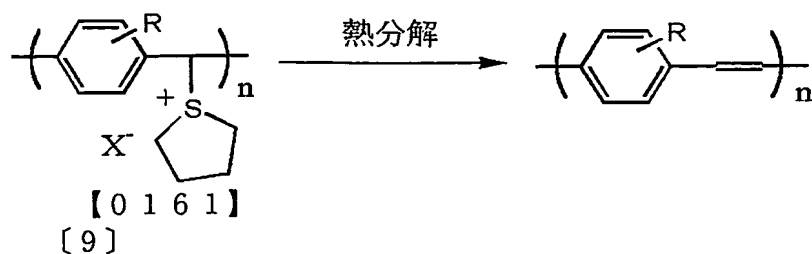


①

【0154】
〔2〕【0155】
〔3〕【0156】
〔4〕【0157】
〔5〕【0158】
〔6〕【0159】
〔7〕

【0160】

〔8〕



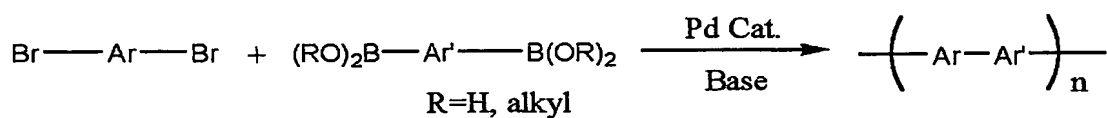
【0164】

また、本発明に用いる高分子化合物の製造方法として、主鎖にビニレン基を有しない場合には、必要に応じてその他の単量体を用いて、例えば〔12〕Suzukiカップリング反応により重合する方法、〔13〕Grignard反応により重合する方法、〔14〕Ni(0)触媒により重合する方法、〔15〕FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは〔16〕適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

上記〔12〕～〔16〕までの重合法について、以下に式で示す。

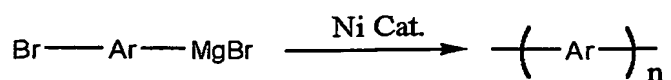
【0165】

〔12〕



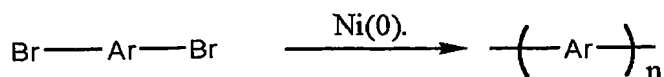
【0166】

〔13〕

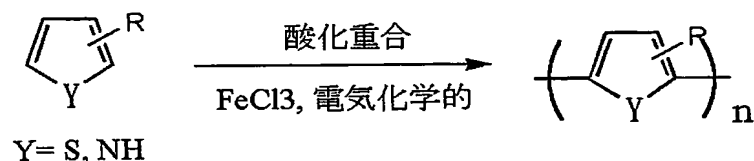


【0167】

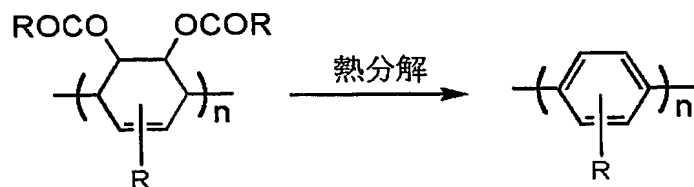
〔14〕



【0168】
[15]



【0169】
[16]



【0170】

これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Hornr-Wadsworth-Emmons法による重合、Knoevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。さらにSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が原料の入手しやすさと重合反応操作の簡便さから好ましい。

【0171】

単量体を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第27巻，345-390頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1982年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.)，第336巻，247頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年)などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0172】

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。(但し、Suzukiカップ

リング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。)

【0173】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0174】

本発明に用いる高分子化合物を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前の単量体を蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0175】

本発明に用いる高分子化合物の製造方法において、それぞれの単量体は、一括混合して反応させてもよいし、必要に応じ、分割して混合してもよい。

より具体的に、反応条件について述べると、Wittig反応、Horner反応、Knoevenagel反応などの場合は、単量体の官能基に対して当量以上、好ましくは1～3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-tertブトキシド、ナトリウム-tertブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間～40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間～24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%～溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1wt%～20wt%の範囲である。Heck反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、単量体を反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80～160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。

【0176】

Suzukiカップリング反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)〕、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩を単量体に対して当量以上、好ましくは1～10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50～160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、環流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

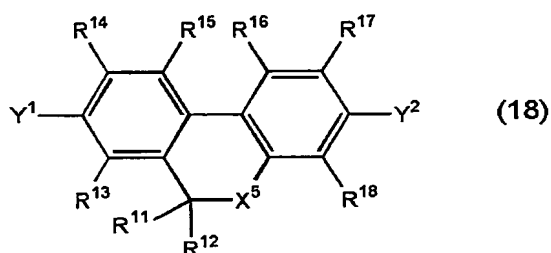
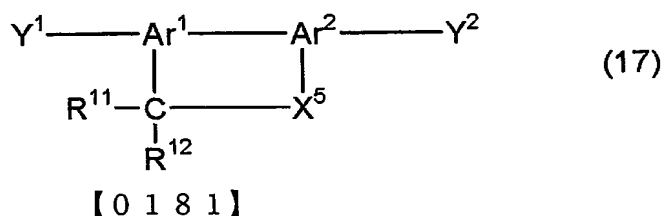
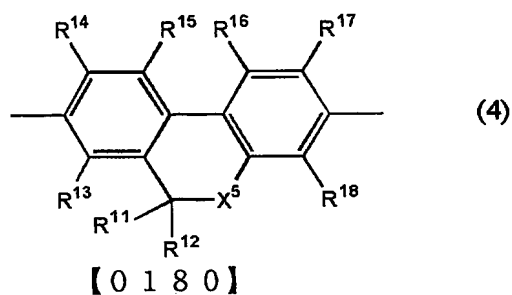
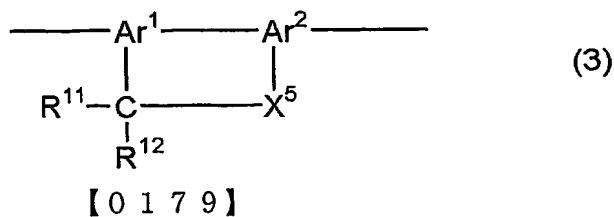
【0177】

Grignard反応の場合は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒中でハロゲン化物と金属Mgとを反応させてGrignard試薬溶液とし、これと別に用意した単量体溶液とを混合し、ニッケルまたはパラジウム触媒を過剰反応に注意しながら添加した後に昇温して環流させながら反応させる方法が例示される。Grignard試薬は単量体に対して当量以上、好ましくは1～1.5当量、より好ましくは1～1.2当量用いる。これら以外の方法で重合する場合も、公知の方法に従って反応させることができる。

【0178】

例えば、上記式(1)で示される繰返し単位を含む高分子化合物のうち、下記式(3)

および (4) で示される繰返し単位を含む高分子化合物はそれぞれ下記式 (17) および (18) で示される化合物を原料の一つとして縮重合することにより製造することができる。



式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を表す。 X^5 は O, S, C (=O), S (=O), SO_2 , $\text{Si}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$, $\text{N}(\text{R}^5)$, $\text{B}(\text{R}^6)$, $\text{P}(\text{R}^7)$ または $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^8)$ を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基を表す。 R^{14} と R^{15} および R^{16} と R^{17} は互いに結合して環を形成してもよい。 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメ

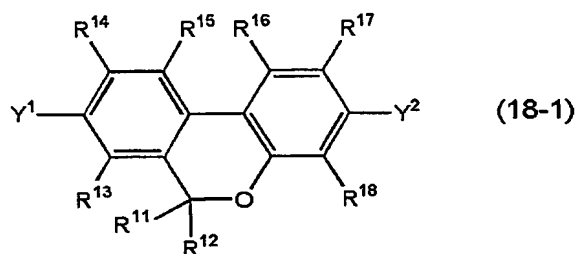
チル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、またはビニル基を表す。

【0182】

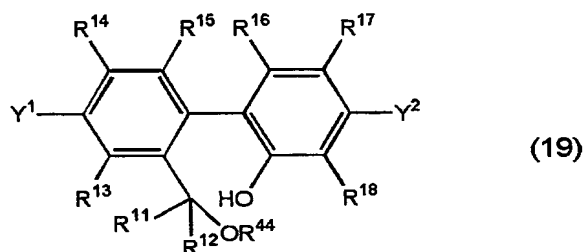
上記式(17)および(18)で示される化合物のうち、合成上、および官能基変換のしやすさの観点から、 Y^1 および Y^2 がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基またはホウ酸基であることが好ましい。

【0183】

上記式(18)で示される化合物のうち、下記式(18-1)で示される化合物は下記式(19)で示される化合物を酸の存在下、反応させることにより製造することができる。



(式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 Y^1 および Y^2 は上記と同じ。)



(式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 Y^1 および Y^2 は上記と同じ。 R^{44} は水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を表す。)

【0184】

上記(18-1)の合成に用いられる酸としては、Lewis酸、Bronsted酸のいずれでもよく、塩酸、臭素酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、安息香酸、フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、塩化スズ(IV)、塩化鉄(II)、四塩化チタンまたはこれらの混合物が例示される。

【0185】

反応の方法は特に限定されないが、溶媒の存在下を実施することができる。反応温度は -80°C ～溶媒の沸点が好ましい。

【0186】

反応に用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、プロモブタン、クロロペンタン、プロモペンタン、クロロヘキサン、プロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、プロモシクロヘキサンなどのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化不飽和炭化水素、メタノール、エタノール

ール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、塩酸、臭素酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸などの無機酸などが例示され、単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いてもよい。

【0187】

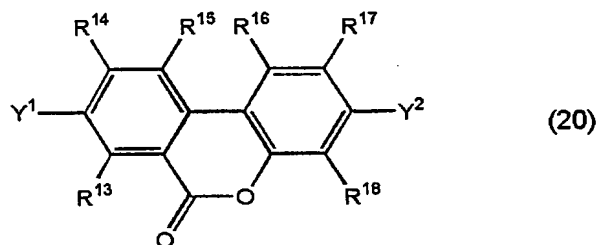
反応後は、例えば水でクエンチした後に有機溶媒で抽出し、溶媒を留去するなどの通常の後処理で得ることができる。生成物の単離後および精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によりおこなうことができる。

【0188】

上記式(19)で示される化合物のうち、合成上、および官能基変換のしやすさの観点から、 X^1 、 X^2 がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基またはホウ酸基であることが好ましい。

【0189】

上記式(19)で示される化合物は、下記式(20)で示される化合物とGrignard試薬または有機Li化合物とを反応させることにより合成することができる。



(式中、 $R^{13} \sim R^{18}$ 、 Y^1 および Y^2 は上記と同じ意味を表す。)

【0190】

上記反応に用いられるGrignard試薬としては、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムプロマイド、ヘキシルマグネシウムプロマイド、オクチルマグネシウムプロマイド、デシルマグネシウムプロマイド、アリルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムプロマイド、ベンジルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムプロマイド、ナフチルマグネシウムプロマイド、トリルマグネシウムプロマイドなどが例示される。

【0191】

有機Li化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ベンジルリチウム、トリルリチウムなどが例示される。

【0192】

反応の方法は特に限定されないが、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、溶媒の存在下を実施することができる。反応温度は -80°C ～溶媒の沸点が好ましい。

【0193】

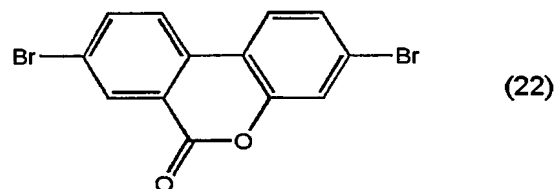
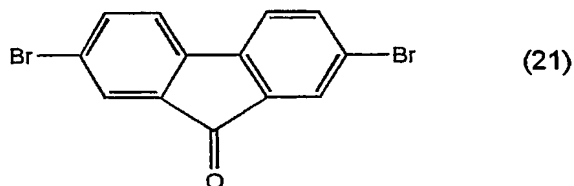
反応に用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類などが例示され、単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いてもよい。

【0194】

反応後は、例えば水でクエンチした後に有機溶媒で抽出し、溶媒を留去するなどの通常の後処理で得ることができる。生成物の単離後および精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によりおこなうことができる。

【0195】

また、本発明は、上記式(20)で示される化合物のうち、下記式(22)で示される化合物は下記式(21)で示される化合物と過ホウ酸ナトリウムと反応させることにより製造することができる。



【0196】

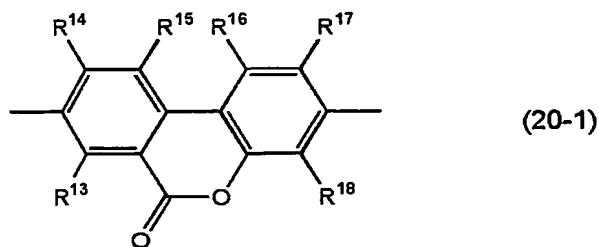
反応の方法は、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸溶媒の存在下に実施することができる。溶解性を上げるため、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエンなどとの混合溶媒系でおこなうことが好ましい。反応温度は0℃～溶媒の沸点が好ましい。

【0197】

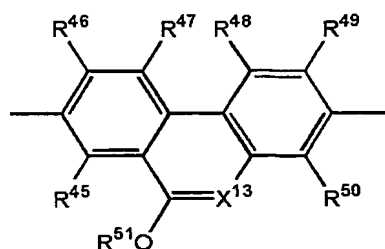
反応後は、例えば水でクエンチした後に有機溶媒で抽出し、溶媒を留去するなどの通常の後処理で得ることができる。生成物の単離後および精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によりおこなうことができる。

【0198】

また、下記式(20-1)、(23-1)、(24-1)および(25-1)で示される繰返し単位を含む高分子化合物は、それぞれ上記式(20)、下記式(23)、(24)および(25)で示される化合物を原料の一つとして縮重合することにより製造することができる。



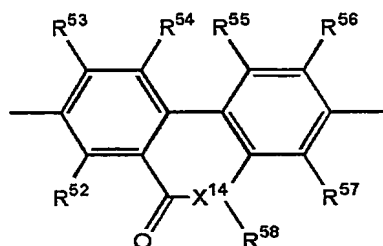
【0199】



(23-1)

式中、 X^{13} はホウ素原子、窒素原子またはリン原子を示す。 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基を表す。 R^{46} と R^{47} 、 R^{48} と R^{49} は互いに連結して環を形成してもよい。 R^{51} はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、または1価の複素環基を表す。

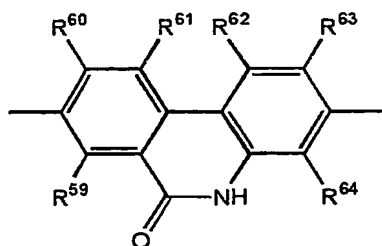
【0200】



(24-1)

式中、 X^{14} は、ホウ素原子、窒素原子またはリン原子を表す。 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、および R^{57} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基を示す。 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} は互いに連結して環を形成してもよい。 R^{58} はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を示す。

【0201】

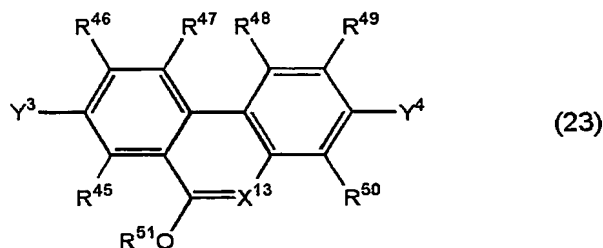


(25-1)

式中、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミン残基、アミ

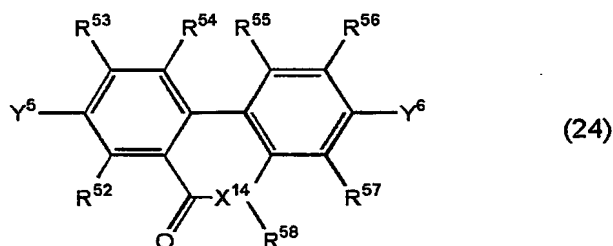
ノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基を示す。R⁶⁰ と R⁶¹、R⁶² と R⁶³ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0202】



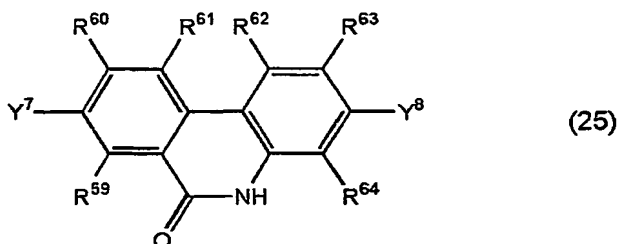
式中、X¹³、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹、R⁵⁰ および R⁵¹ は上記と同じ。Y³ および Y⁴ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、またはビニル基を示す。

【0203】



式中、X¹⁴、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷ および R⁵⁸ は上記と同じ。Y⁵ および Y⁶ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、またはビニル基を示す。

【0204】



式中、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³ および R⁶⁴ は上記と同じ。Y⁷ および Y⁸ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、またはビニル基を表す。

【0205】

上記式(23)および(24)で示される化合物は、上記式(25)で示される化合物と塩基の存在下、ハロゲン化合物と反応させることにより製造することができる。

【0206】

用いられる塩基としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属ヒドライド、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム試薬、メチルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムプロマイド、アリルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムプロマイド、ベンジルマグネシウムクロライドなどのGrignard試薬、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドなどのアルカリ金属アミド、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、またはこれらの混合物が例示される。

【0207】

ハロゲン化合物としては、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化プロピル、臭化プロピル、ヨウ化プロピル、塩化ブチル、臭化ブチル、ヨウ化ブチル、塩化ヘキシル、臭化ヘキシル、塩化オクチル、臭化オクチル、塩化デシル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、塩化トリル、臭化トリル、ヨウ化トリル、塩化アニシル、臭化アニシル、ヨウ化アニシルなどが例示される。

【0208】

反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、溶媒の存在下を実施することができる。反応温度は-80℃～溶媒の沸点が好ましい。

【0209】

反応に用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、などが例示され、単一溶媒、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類などが例示され、単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いてもよい。

【0210】

反応後は、例えば水でクエンチした後に有機溶媒で抽出し、溶媒を留去するなどの通常の後処理で得ることができる。生成物の単離後および精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によりおこなうことができる。

【0211】

本発明の組成物に用いる3重項励起状態からの発光を示す化合物(3重項発光化合物)について説明する。ここに3重項励起状態からの発光を示す化合物としては、例えば、燐光発光や、この燐光発光に加えて蛍光発光が観測される錯体も含まれる。

【0212】

3重項発光化合物のなかで、錯体化合物としては(3重項発光錯体化合物)、例えば、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきた金属錯体化合物があげられる。これらは、例えば、Nature, (1998), 395, 151, Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304, Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18); 2596, Syn. Met., (1998), 94(1), 103, Syn. Met., (1999), 99(2), 1361, Adv. Mater., (1999), 11(10), 852等に記載されている。

【0213】

3重項発光錯体化合物の中心金属としては、通常、原子番号50以上の原子で、該錯体にスピナー軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属である。

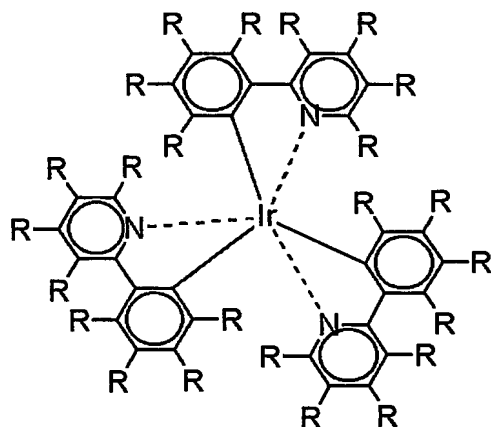
【0214】

3重項発光錯体化合物の中心金属としては、例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびランタノイド類のユーロピウム、テルビウム、トリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ましく、イリジウム、白金、金が特に好ましく、イリジウムが最も好ましい。

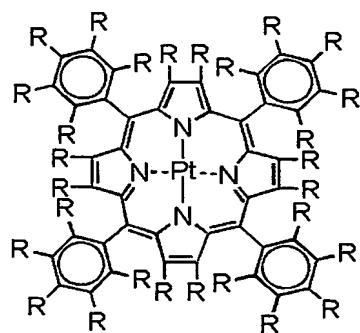
【0215】

3重項発光錯体化合物の配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルーピリジンおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾオキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

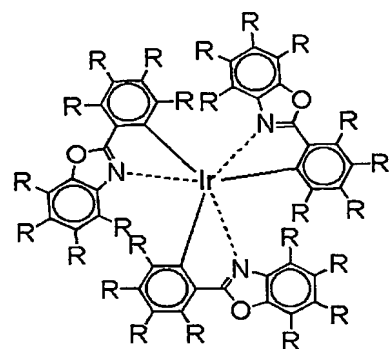
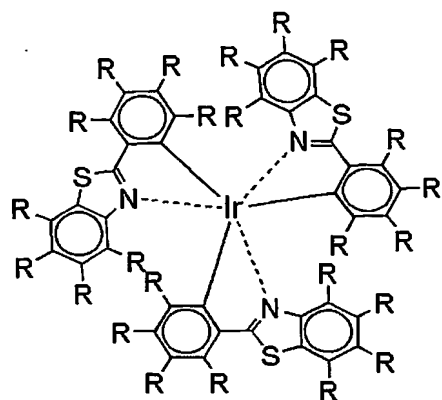
3重項発光錯体としては、例えば、以下のものがあげられる。



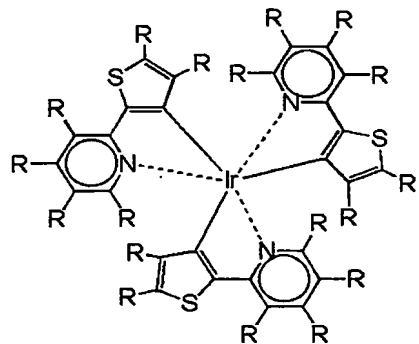
【0216】



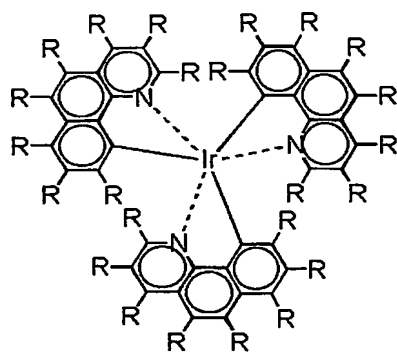
【0217】



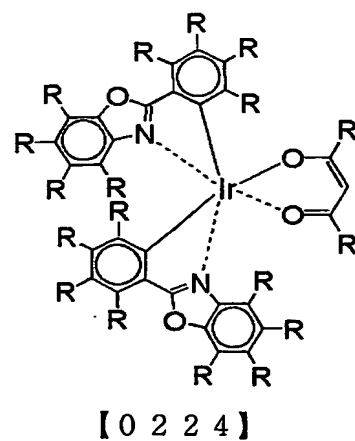
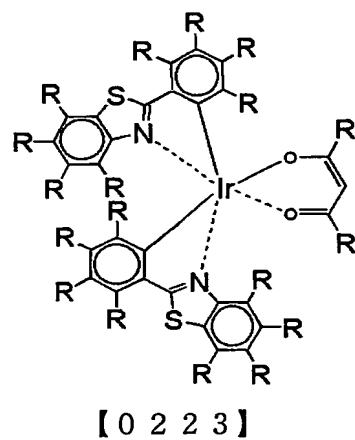
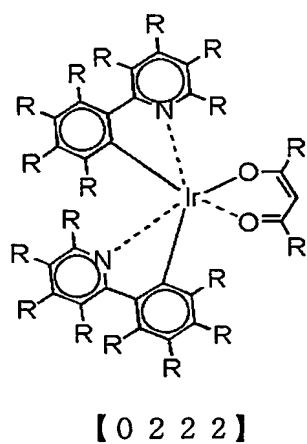
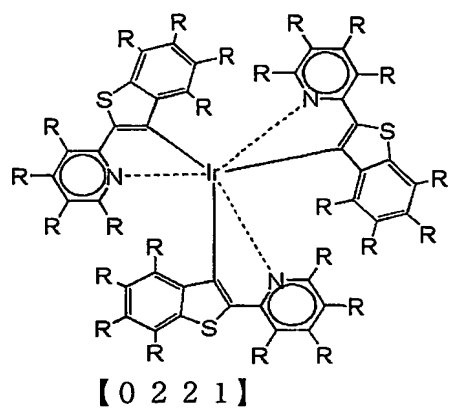
【0218】

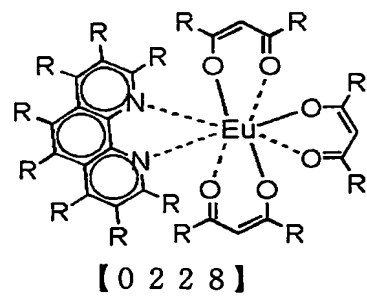
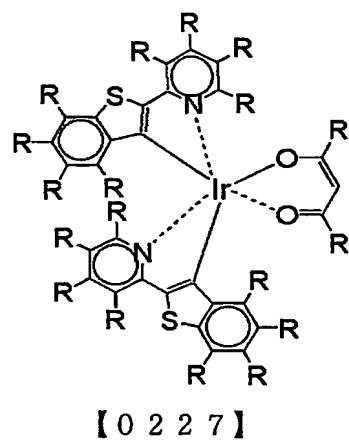
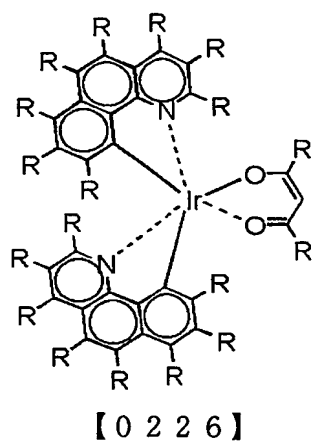
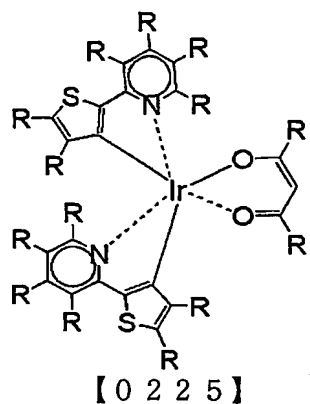


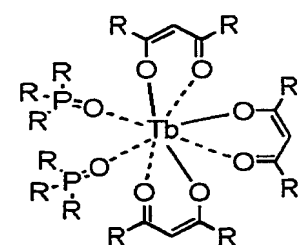
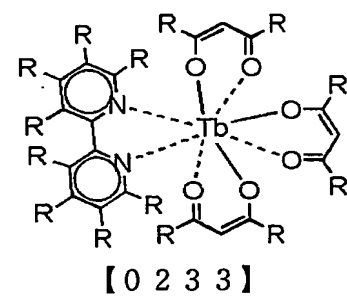
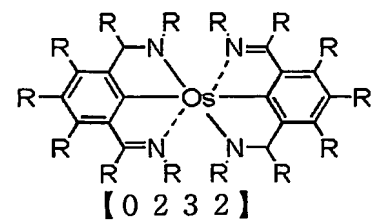
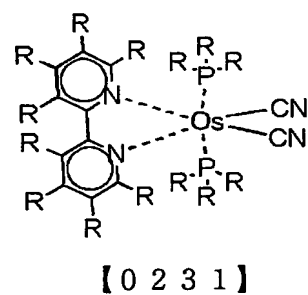
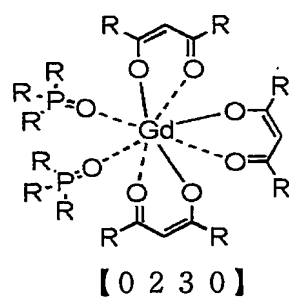
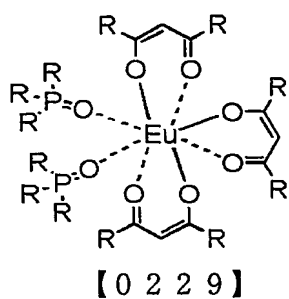
【0219】



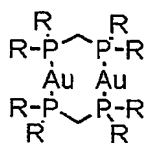
【0220】







【0234】

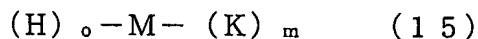


【0235】

ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0236】

3重項発光錯体化合物として、さらに詳しく例を挙げると、下記式(15)で示される構造が挙げられる。



【0237】

式中、Kは、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれる1つ以上のMと結合する原子を含む配位子、ハロゲン原子または水素原子を表す。またoは0～5の整数、mは1～5の整数を表す。

【0238】

ここに、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれる1つ以上のMと結合する原子を含む配位子としては、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、スルホネート基、シアノ基、複素環配位子、カルボニル化合物、エーテル、アミン、イミン、ホスフィン、亜リン酸エステル、およびスルフィドが挙げられる。この配位子のMとの結合は、配位結合でも、共有結合でもよい。また、これらを組合わせた多座配位子であってもよい。

【0239】

アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0240】

アルコキシ基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロ

オクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0241】

アシルオキシ基は、炭素数2~20程度であり、具体的にはアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が例示される。スルホンオキシ基としては、ベンゼンスルホンオキシ基、p-トルエンスルホンオキシ基、メタンスルホンオキシ基、エタンスルホンオキシ基、トリフルオロメタンスルホンオキシ基が例示される。

【0242】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0243】

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0244】

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基(C₁~C₁₂は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、C₁~C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

【0245】

アリールオキシ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジルオキシ基、トリアジルオキシ基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0246】

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、

ピラジルチオ基、トリアジルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

【0247】

アリールアミノ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0248】

アリールアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0249】

アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0250】

アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0251】

アリールアルキルアミノ基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示され、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基が好ましい。

【0252】

スルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基が例示される。

【0253】

複素環配位子としては、ピリジン環、ピロール環、チオフェン環、オキサゾール、フラン環などの複素環類やベンゼン環が結合して構成された配位子で、具体的にはフェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、

2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン、1,10-フェナントロリン、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリンなどが例示され、配位結合であっても、共有結合であってもよい。

【0254】

カルボニル化合物としては、酸素原子でMと配位結合するものであり、例えば一酸化炭素やアセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンなどのジケトン類が例示される。

【0255】

エーテルとしては酸素原子でMと配位結合するものであり、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどが例示される。

【0256】

アミンとしては、窒素原子でMと配位結合するものであり、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、トリフェニルアミン、ジメチルフェニルアミン、メチルジフェニルアミンなどのモノアミン、1,1,2,2-テトラメチルエチレンジアミン、1,1,2,2-テトラフェニルエチレンジアミン、1,1,2,2-テトラメチル-*o*-フェニレンジアミンなどのジアミンが例示される。

【0257】

イミンとしては、窒素原子でMと配位結合するものであり、例えばベンジリデンアニリン、ベンジリデンベンジルアミン、ベンジリデンメチルアミンなどのモノイミン、ジベンジリデンエチレンジアミン、ジベンジリデン-*o*-フェニレンジアミン、2,3-ビス(アニリノ)ブタンなどのジイミンが例示される。

【0258】

ホスフィンとしては、リン原子でMと配位結合するものであり、例えばトリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパンが例示される。ホスファイトとしては、リン原子でMと配位結合するものであり、例えばトリメチルホスファイト、トリエチルホスフェイント、トリフェニルフォスファイトが例示される。

【0259】

スルフィドとしては、硫黄原子でMと配位結合するものであり、例えばジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオアニソールが例示される。

【0260】

Mは、原子番号50以上で、スピン-軌道相互作用により本化合物において1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属原子を表す。

【0261】

アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、スルホネート基、シアノ基、複素環配位子、カルボニル化合物、エーテル、アミン、イミン、ホスフィン、亜リン酸エステル、およびスルフィドを組合わせた多座配位子としては、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのアセトナート類などが例示される。

【0262】

Mで示される原子としては、レニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、ランタン原子、セリウム原子、プラセオジウム原子、ネオジウム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子などが例示され、好ましくはレニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子であり、発光効率の点でより好ましくはイリジウム原子、白金原子、金原子、ユーロピウム原子である。

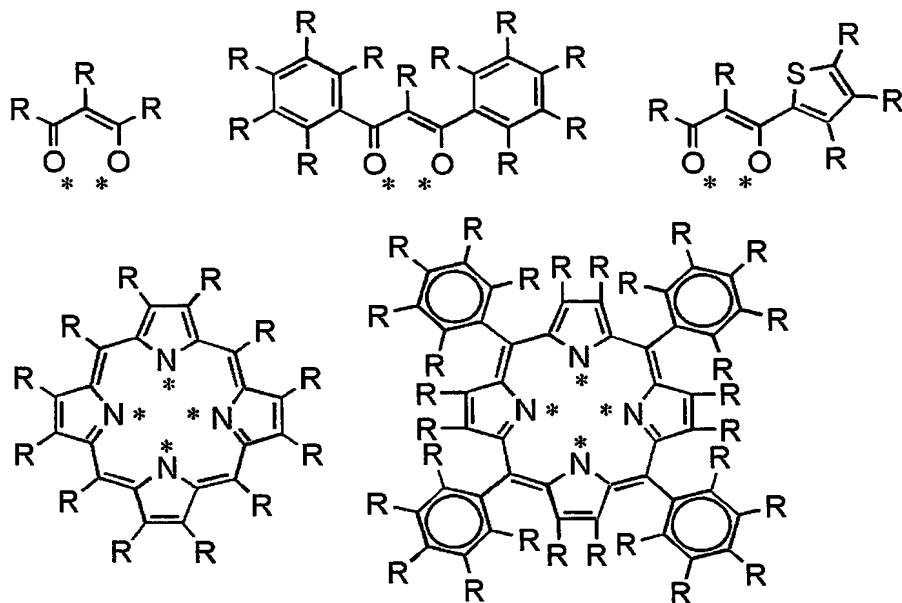
【0263】

HはMと結合する原子として、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれる1つ以上の原子を含む配位子を表す。

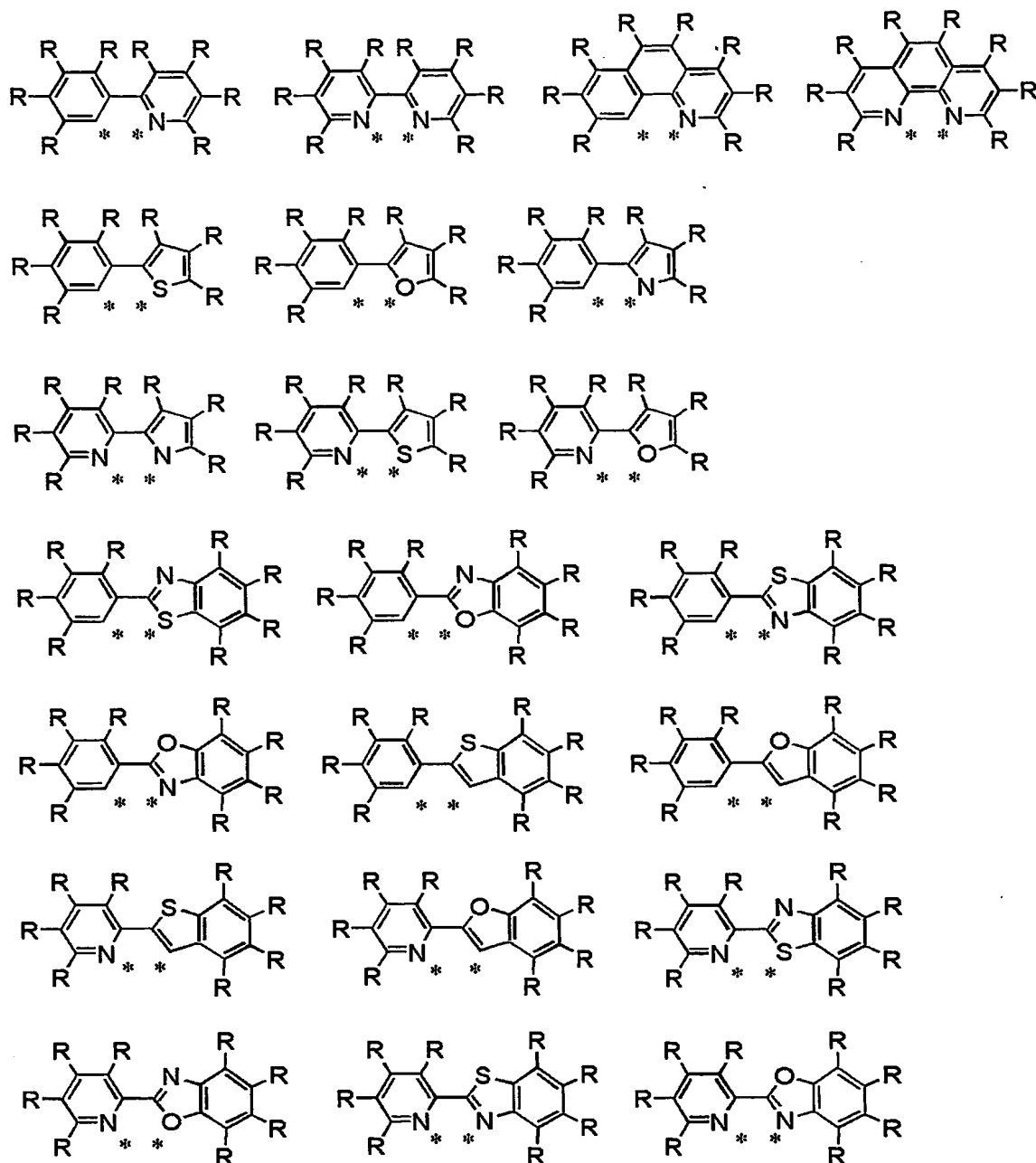
Mと結合する原子として、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれる1つ以上の原子を含む配位子はKについて例示のものと同じである。

【0264】

Hとしては、以下のものが例示される。式中、*はMと結合する原子を表す。



【0265】



【0266】

ここに、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。Rは互いに結合して環を形成してもよい。溶媒への溶解性を高めるために、Rの少なくとも1つが長鎖のアルキル基を含むことが好ましい。

【0267】

ここに、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基の具体例は上記Yと同じである。

【0268】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、よう素が例示される。

【0269】

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~60程度であり、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0270】

アリールシリル基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、トリフェニルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0271】

アリールアルキルシリル基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルジメチルシリル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基が好ましい。

【0272】

アシル基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0273】

アシルオキシ基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0274】

イミン残基の定義、具体例は前記のとおりである。

【0275】

アミド基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基、スクシンイミド基、フタル酸イミド基などが例示される。

【0276】

アリールアルケニル基としては、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル-C₁~C₁₂アルケニル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルケニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルケニル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルケニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルケニル基が好ましい。

【0277】

アリールアルキニル基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキニル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキニル基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキニル基が好ましい。

【0278】

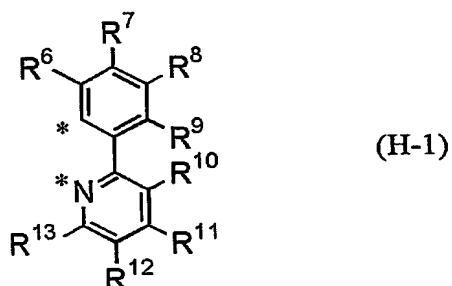
1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

【0279】

化合物の安定性の面でHが、少なくとも1つの窒素原子または炭素原子でMと結合することが好ましく、HがMと多座で結合することがより好ましい。

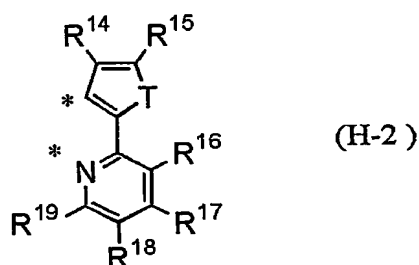
【0280】

Hが、下式(H-1)または(H-2)で示されることがさらに好ましい。



(式中、R⁶～R¹³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基を示し、*はMと結合する部位を表す。)

【0281】



(式中、Tは酸素原子または硫黄原子を示す。R¹⁴～R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基を示し

、*はMと結合する部位を表す。)

【0282】

また、本発明の3重項発光錯体は、3重項錯体を含有する高分子化合物であっても構わない。このような化合物としては、特開2003-073480、特開2003-073479、特開2002-280183、特開2003-77673などに開示されている。

【0283】

本発明の組成物は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体を2種類以上含んでいてもよい。それぞれの金属錯体は、互いに同じ金属を有していてもよいし、異なる金属を有していてもよい。また、それぞれの金属錯体構造は、互いに異なる発光色を有していてもよい。例えば、緑色に発光する金属錯体と、赤色に発光する金属錯体の両方が1つの高分子錯体化合物に含まれている場合などが例示される。このとき、適度な量の金属錯体が含まれるように設計することにより、発光色を制御することができるので好ましい。

【0284】

本発明における組成物中の3重項発光化合物の量は、組み合わせる高分子化合物の種類や、最適化したい特性により異なるので、特に限定されないが、高分子化合物の量を100重量部としたとき、通常0.01～80重量部、好ましくは0.1～60重量部である。

【0285】

本発明の組成物を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。なお、本発明に用いる高分子化合物は、発光材料として用いることができるだけでなく、有機半導体材料、光学材料、あるいはドーピングにより導電性材料として用いることもできる。

【0286】

次に、本発明の高分子発光素子(高分子LED)について説明する。陽極および陰極からなる電極間に、本発明の錯体組成物を含む層を有することを特徴とする。本発明の組成物を含む層が、発光層であることが好ましい。

【0287】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

また、上記少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた高分子LED；少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して平均膜厚2nm以下のバッファ層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0288】

具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0289】

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお

、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。

発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0290】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0291】

また、電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【0292】

さらに、電子を輸送し、かつ正孔を閉じ込めるために発光層との界面に正孔阻止層を挿入してもよい。

【0293】

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0294】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0295】

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0296】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0297】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

【0298】

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0299】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオ

ンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0300】

電荷注入層の膜厚としては、例えば1 nm～100 nmであり、2 nm～50 nmが好ましい。

【0301】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0302】

膜厚2 nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0303】

具体的には、例えば、以下のq)～a b)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極

【0304】

正孔阻止層は、電子を輸送しかつ、陽極から輸送された正孔を閉じ込める働きを有するものであり、発光層の陰極側の界面に設けられ、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きなイオン化ポテンシャルを有する材料、例えば、バソクプロイン、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などから構成される。

【0305】

正孔阻止層の膜厚としては、例えば1 nm～100 nmであり、2 nm～50 nmが好ましい。

【0306】

具体的には、例えば、以下のa c)～a n)の構造が挙げられる。

- a c) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／陰極
- a d) 陽極／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極
- a e) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極

- a f) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／陰極
- a g) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極
- a h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極
- a i) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／電荷輸送層／陰極
- a j) 陽極／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- a k) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- a l) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電荷輸送層／陰極
- a m) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- a n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0307】

高分子LED作製の際に、本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0308】

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0309】

本発明の高分子LEDにおいては、発光層に本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、本発明以外の発光材料を含む発光層が、本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物を含む発光層と積層されていてもよい。

【0310】

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0311】

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0312】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルbazoolもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフエンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0313】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0314】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0315】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0316】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0317】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0318】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0319】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0320】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0321】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0322】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0323】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導

体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0324】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0325】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0326】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0327】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0328】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0329】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0330】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0331】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、該高分子LEDの各層を形成

する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0332】

通常、陽極および陰極からなる電極のうち少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキไซด์等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NE SA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキไซด์、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0333】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm から 10 μ m であり、好ましくは 20 nm ~ 1 μ m であり、さらに好ましくは 50 nm ~ 500 nm である。

【0334】

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよい。

【0335】

本発明の高分子 LED で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち 2 つ以上の合金、あるいはそれらのうち 1 つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち 1 つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を 2 層以上の積層構造としてもよい。

【0336】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm から 10 μ m であり、好ましくは 20 nm ~ 1 μ m であり、さらに好ましくは 50 nm ~ 500 nm である。

【0337】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0338】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば

、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0339】

本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置または液晶表示装置のバックライトに用いることができる。

【0340】

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をとともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる発光材料を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0341】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【実施例】

【0342】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0343】

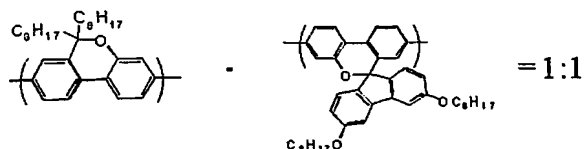
実施例1

下記高分子化合物1にイリジウム錯体A（アメリカンダイソース社製）を5wt%添加した混合物の、0.8wt%クロロホルム溶液を調製した。

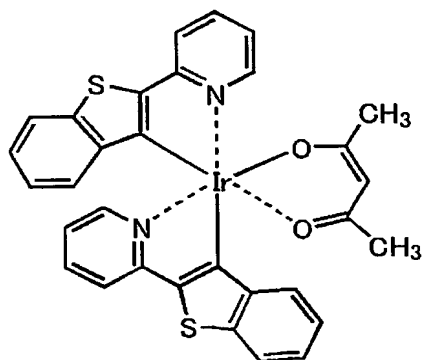
スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸の溶液（バイエル社、Baytron P）を用いてスピコートにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で200℃で10分間乾燥した。次に、上記調製したクロロホルム溶液を用いてスピコートにより2500rpmの回転速度で成膜した。膜厚は約100nmであった。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ層として、LiFを約4nm、陰極として、カルシウムを約5nm、次いでアルミニウムを約80nm蒸着して、EL素子を作製した。なお真真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を引加することにより、620nmにピークを有するEL発光が得られた。

【0344】

高分子化合物1 下記の繰り返し単位から実質的になるポリマー



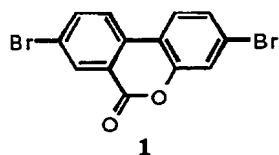
【0345】
イリジウム錯体A



なお、高分子化合物1は、下記のようにして合成した。

ここで、数平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。移動相はクロロホルムまたはテトラヒドロフラン（THF）を用いた。

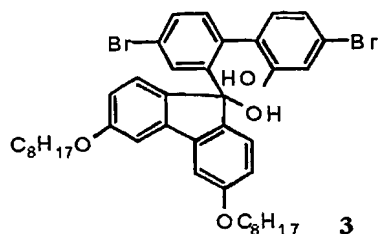
【0346】
合成例1 高分子化合物1の合成
【0347】
化合物1の合成



窒素置換した500ml 3口フラスコに2,7-Dibromo-9-fluorenone 6.65g (19.9mmol) を取り、トリフルオロ酢酸：クロロホルム＝1：1の混合溶媒140mlに溶解した。この溶液に過ホウ酸ナトリウム1水和物を加え、20時間攪拌した。反応液をセライト濾過し、トルエンで洗浄した。ろ液を水、亜硫酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後、6.11gの粗生成物を得た。

この粗生成物をトルエン（33ml）から再結晶し、4.99gの化合物1を得た。さらに、クロロホルム（50ml）から再結晶し、1.19gの化合物1を得た。

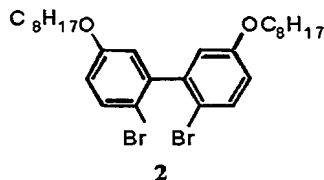
【0348】
化合物3の合成



100ml 3口フラスコを窒素置換し、マグネシウム3.1g、THF33ml、化合物2 8.23gを加えた。1,2-ジブロモエタンを数滴加え、ヒートガンで加熱し反応を開始させた。還流下5時間攪拌した後放冷し、デカンテーションで過剰のマグネシウムを除き、100mlのTHFで洗浄した。この溶液に化合物2を5.00g懸濁させたTHF溶液(50ml)を滴下し、1.5時間攪拌した。水100ml加え、分液抽出した。水相を酢酸エチル100mlで2回抽出し、有機相を合わせ水、飽和食塩水で洗浄した。濃縮後、11.07gの粗生成物を得た。精製は特におこなわず、次の工程に用いた。

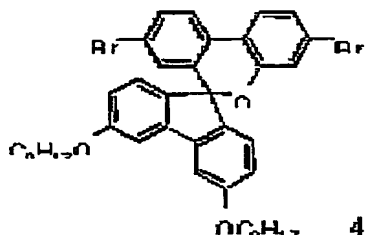
MS (ESI (Negative, KCl添加)) m/z : 765、763、761 (M-H)

なお、化合物2はWO 2003 062443記載の方法で合成した。



【0349】

化合物4の合成



100mlナス型フラスコに化合物3 11.0g、トルエン22ml、pトルエンスルホン酸一水和物 1.27gを加え、還流下2.5時間攪拌した。放冷後、トルエン100ml加え、水50mlで洗浄した。シリカゲルのショートカラムを通し、濃縮後、粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製(ヘキサン:トルエン=5:1)後、6.81gの化合物4を得た。

【0350】

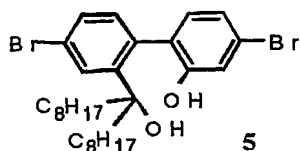
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/CDC13):

δ 7.67 (d, 2H)、7.45 (dd, 1H)、7.26~7.06 (m, 6H)、6.77 (br, 1H)、6.69 (dd, 2H)、4.01 (t, 4H)、1.81 (m, 4H)、1.48~1.30 (m, 20H)、0.89 (t, 6H)

MS (ESI (Negative, KCl添加)) m/z : 747、745、743 (M-H)

【0351】

化合物5の合成



【0352】

・C₈H₁₇MgBrの調製

100ml 3口フラスコにマグネシウム 1.33g (54.2mmol) を取り、フレイムドライ、アルゴン置換した。これにTHF10ml、1-ブロモオクタン2.3ml (13.6mmol) を加え、加熱し、反応を開始させた。2.5時間還流した後に室温まで放冷した。

【0353】

・Grignard反応

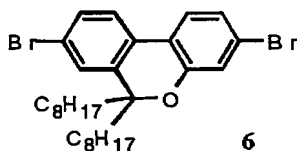
窒素置換した300ml 3口フラスコに1 1.00g (p.96%、2.7mmol) をとり、10mlのTHFに懸濁させた。0℃に冷却し、上記で調製したC₈H₁₇MgBr溶液を加えた。冷浴をはずし、還流下、5時間攪拌した。反応液を放冷後、水10ml、塩酸を加えた。塩酸を加える前は懸濁液であったが、添加後は2相の溶液となった。分液後、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去したところ、1.65gの粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製（ヘキサン：酢酸エチル=20：1）したところ、1.30gの化合物5を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz): 7.66(br, 1H), 7.42(dd, 1H), 7.10~7.06(m, 2H), 6.91~6.85(m, 2H), 5.55(br, 1H), 1.90~0.86(m, 34H)

MS(APCI, Negative, m/z): 583, 581, 579

【0354】

化合物6の合成



窒素置換した25ml 2口フラスコに化合物5 0.20g (0.32mmol) を取り、4mlのトルエンに溶解した。この溶液にp-トルエンスルホン酸・1水和物0.02g (0.06mmol) を加え、100℃で11時間攪拌した。反応液を放冷後、水、4N NaOH水溶液、水、飽和食塩水の順に洗浄し、溶媒を留去したところ、0.14gの化合物6を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz): 7.59(d, 1H), 7.53(d, 1H), 7.47(d, 1H), 7.29(br, 1H), 7.15(s, 1H), 7.13(d, 1H), 1.92(br, 4H), 1.28(m, 24H), 0.93(t, 6H)

FD-MS(m/z): 566, 564, 562

【0355】

高分子化合物1の合成

化合物4を0.37gと、化合物6を0.28gと、2, 2'-ビピリジル0.31gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（THF）（脱水溶媒）40gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0） {Ni(COD)₂} を0.55g加え、室温で10分間攪拌した後、引き続いて、室温で20時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液に、メタノール50ml / イオン交換水50ml 混合溶液をそそぎ込み

、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿物を、ろ過することにより回収した。この沈殿物を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液を、アルミナを充填したカラムを通した。次に、この溶液を、約1規定の塩酸で洗浄した。この溶液を静置し、トルエン層を回収した。この溶液を、約2.5%のアンモニア水で洗浄した。この溶液を静置し、トルエン層を回収した。この溶液を、イオン交換水で洗浄した後、トルエン層を回収した。次に、この溶液を、メタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿物を回収した。この沈殿物を減圧乾燥して、高分子化合物1を0.17gを得た。

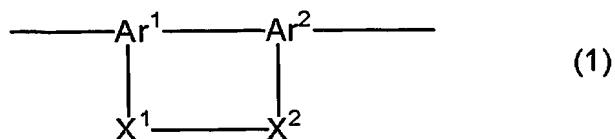
高分子化合物1のポリスチレン換算数平均分子量は、 2.8×10^4 であり、ポリスチレン換算重量平均分子量は 1.4×10^5 であった。

【書類名】 要約書

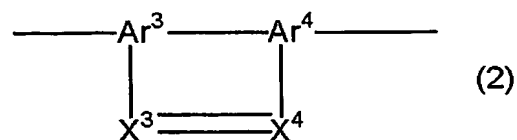
【要約】

【課題】 三重項励起状態からの発光を示す化合物と高分子化合物とを含む組成物であってそれを発光素子の発光層に用いた素子が発光効率にすぐれる組成物を提供する

【解決手段】 式(1)または(2)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物と、三重項励起状態からの発光を示す化合物とを含む組成物。



[式中、 Ar^1 および Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 X^1 および X^2 は、O, S等を表す。ただし、 X^1 と X^2 は、同一ではない。]



[式中、 Ar^3 および Ar^4 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 X^3 および X^4 は、N, B, P, 等を表す。 X^3 と X^4 が同一ではない。]

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 3 2 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社